

# **Entwicklung von Methoden zur Untersuchung der Metallmobilität in Ton und salinaren Systemen**

## **Dissertation**

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät  
der Universität des Saarlandes

vorgelegt von

**Dipl.-Chem. Jonas M. Sander**

Saarbrücken, November 2017

**Tag des Kolloquiums:** 22.12.2017

**Dekan:** Prof. Dr. Guido Kickelbick

**Berichterstatter:** Priv.-Doz. Dr. Ralf Kautenburger

Prof. Dr. Holger Kohlmann

**Vorsitz:** Prof. Dr. Michael Springborg

**Akad. Mitarbeiter:** Dr. Bernd Morgenstern

für (Corinna)<sup>2</sup> und Henry

*The farther you go, the less you know.*

Lao Tsu, „Tao Te Ching“





# Vorwort

The philosopher Tsang said,  
'I daily examine myself on three points: whether, in transacting business for others, I may have been not faithful; whether, in intercourse with friends, I may have not been sincere; whether I may have not mastered and practiced the instructions of my teacher[s].'

---

*Confucian Analects*, Chapter IV, James Legge translation.

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Januar 2012 bis Oktober 2017 am Lehrstuhl für Anorganische Festkörperchemie der Universität des Saarlandes innerhalb der *Working group for Analytical Speciation Techniques* (WAS<sup>Te</sup>) angefertigt.

Ich danke meinem Doktorvater Ralf Kautenburger für die Aufnahme in die Arbeitsgruppe als seinen ersten Doktoranden und die Integration in den „Actinoidenverbund“. Das interessante und anwendungsorientierte Thema sowie insbesondere die gewährte wissenschaftliche Freiheit bei der Umsetzung und Gestaltung der Arbeit lernte ich sehr schätzen. Offenheit, Flexibilität und kompatibler Humor sowie der familiäre Umgang innerhalb der Gruppe taten ihr Übriges, um mir die Zeit im „Team WAS<sup>Te</sup>“ (im positiven Sinn!) unvergesslich und überaus angenehm zu machen.

Dem Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi) und dem Projektträger Karlsruhe (PTKA-WTE) danke ich für die finanzielle Unterstützung der Arbeit unter dem Förderkennzeichen 02E10991, was neben den hilfreichen Projekttreffen unter anderem auch die Teilnahme an mehreren internationalen Konferenzen im Ausland ermöglichte.

Ein großer Dank gebührt dem gesamten „Team WAS<sup>Te</sup>“: Christina Hein, deren Unterstützung in allen Belangen wesentlich zum Gelingen der Arbeit beigetragen hat, sowie Kristina Brix, Ramona Hahn und Tobias Wiehn. Spezieller Dank gilt Bastian Oberhausen, der sich im Rahmen seiner Bachelor-Arbeit intensiv den in dieser Arbeit erwähnten polarographischen und cyclovoltammetrischen Studien gewidmet hat. Außerdem möchte ich mich beim „Team Water“ Angelika Meyer und Lis Fünfrohen bedanken.

Prof. H. P. Beck sei für sein stetes Interesse am Fortgang der Arbeit, seine zahlreichen Anregungen und Ideen hierzu sowie die vielen inspirierenden Unterhaltungen gedankt.

Ich danke Prof. Holger Kohlmann, Universität Leipzig, dass er die Rolle des Zweitgutachters und alle damit verbundenen Strapazen auf sich genommen hat! Prof. Michael Springborg gebührt mein Dank für die freundliche Übernahme des Vorsitzes der Prüfungskommission und der Rolle des wissenschaftlichen Begleiters während der Promotion und dafür, dass seine Bürotür immer offenstand (und man dahinter auch stets willkommen war). Vielen Dank an Dr. Bernd Morgenstern für sein Engagement das Promotionskomitee als akademischer Mitarbeiter zu komplettieren.

Mein Dank geht an Prof. Guido Kickelbick und den gesamten Arbeitskreis inklusive seiner ehemaliger Mitglieder in den ehrwürdigen Zeilen des Campus Dudweiler sowie Prof. Klaus Stöwe und Heike Hölzten für Nutzungszeit am Chemspeed-Roboter und ihre Unterstützung in allen diesbezüglichen Belangen. Rudi Richter gebührt mein Dank für die Erstellung der Konstruktionspläne für den Rack-Prototyp. Christoph Thomé sei für die Hilfe bei Programmierung und Umsetzung der LabView-Programme im Rahmen der Laborautomatisierung gedankt. Als besonders wertvoll für das Voranschreiten der praktischen Arbeit erwiesen sich die Anfertigungen des Glasbläasers Günter Berlin, unseres Elektrotechnikers Stefan Blank sowie von Sylvia Beetz und Hermann Recktenwald (Feinmechanische Werkstatt). Robert Haberkorn hat für dreidimensionale Einblicke gesorgt. Ich danke ihm auch für viele hilfreiche Ratschläge rund um die Promotion. Ich danke Christina Odenwald für die gemeinsame Untersuchung von Tonproben am Rasterelektronenmikroskop. Michael Zimmer und Matthias Gasthauer für die Einführung in und ihre Hilfe bei den anfänglichen NMR-Messungen.

Ein großes Dankeschön geht an meine langjährigen Freunde, Weges- und Leidensgenossen Adrian Bock, Eva Feidt und Adrian Gärtner, Kilian Kobl, Stephan Kohaut und Nathalie Kunkel, Nicolas Louis, Sascha Schiffrin, Ruven Vogel, Patrick Wenderoth und Florian Wissner. Vielen weiteren Personen bin ich aus unterschiedlichsten Gründen zu Dank verpflichtet. Sie sind unterhalb in alphabetischer Reihenfolge aufgezählt: Michael Bauer, Jens Bräumer, Max Breuer, Prof. Joachim Conrad, Hartwig Diehl, Marco Diehl, Yi Dong, Valeri G. Grigoryan, Charlotte Heinrich, Anh-Minh Huynh, Theo Jäger, Eric Kavelius, Manuel Klos, Christian Konrad (IzFP), Susanne Limbach, Dominik Meiser, Mohammad Molayem, Gudrun Nürnberg, Sandra Schäfer, Herr Schubahn, Christian Spies, Lucie Struncova, Gero Vierke, Norman Werle, Elmar Weyland, und Christian P. Weyler.

Ich danke der Chemspeed AG, Schweiz, insbesondere Dr. Stéphane Rickling für Hilfe rund um die Reparatur der pH-Nadel sowie Benedikt Haag für die Gewährung von Bildrechten.

Ein Dankeschön geht an alle Korrekturleserinnen und -leser dieser Arbeit.

Das vorliegende Werk entstand, wo immer es möglich war, unter der Verwendung von quelloffener Software. An dieser Stelle sei daher allen Entwicklern gedankt, die ihre Software unter *Open-Source*-Lizenzen zur Verfügung stellen, insbesondere den Menschen hinter Chromium, GIMP, Inkscape, JabRef, jEdit, Kile, MATE-Desktop-Umgebung, OpenChrom, OpenOffice.org, LibreOffice, Qtiplot, SciDAVis, Thunderbird, Ubuntu und VESTA.

*Der letzte Teil der Danksagung ist nicht in der elektronischen Version dieser Dissertation enthalten.*



## Kurzzusammenfassung

Hochradioaktive wärmegenerierende Abfälle (HAW) aus Kernenergie, Forschung und Industrie sollen in tiefen geologischen Formationen innerhalb Deutschlands an einem bis dato unbestimmten Standort bis zum Abklingen der Radioaktivität auf ein natürliches Niveau sicher verwahrt werden. Innerhalb des BMWi-geförderten Verbundprojekts bestand das Ziel in der Entwicklung neuer sowie der Verbesserung vorhandener analytischer Methoden zur Charakterisierung der Rückhaltung von endlagerrelevanten Metallen in Tongestein, einem vielversprechenden Kandidaten für das Endlagerwirtsgestein. An zentraler Stelle standen, neben anderen Methoden, die Miniaturisierten Säulenexperimente (MSE), deren Aufbau von der Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC) abgeleitet ist, mit Europium als chemischem Homolog für dreiwertige Actinoiden und Uran als Bestandteil des HAW. Der für MSE notwendige Zeitaufwand konnte von Stunden bzw. Tagen auf einige Minuten pro Experiment beschleunigt werden. Auf dieser Grundlage wurde die *online*-Kopplung der MSE mit ICP-MS-Detektion realisiert (Massenspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma). Hiermit wurden dynamische Sorptions-Desorptionsexperimente an Tonmineralien wie Kaolinit und Tongemischen (natürlicher Opalinuston, OPA) sowie mit Quarzsand verdünntem OPA als Säulenfüllung durchgeführt. In der letzten Ausbaustufe wurde die Kopplung erfolgreich für die realitätsnahe Nutzung mit hochsalinaren Eluenten wie norddeutschen Tonporenwässern modifiziert und angewendet.

1499 Zeichen (inkl. Leerzeichen)

## Abstract

High-level radioactive waste (HLW) originating from nuclear power generation, research and industry are to be safely confined in deep geological formations, whose location is yet to be chosen within Germany, until their radioactivity has dropped to a natural level. In the framework of a joint research project funded by BMWi it was the goal both to develop new and to improve existing analytical methods to examine retention of metals relevant for final disposal in claystone representing a promising contender for the host rock of a HLW site. Apart from exploring other methods miniaturised clay column experiments (MCCE) were the main subject. Their setup is derived from classical high performance liquid chromatography (HPLC). The timeframe necessary to conduct one single MCCE run has been accelerated from hours or days, respectively, to a few minutes only. On this basis, coupling of MCCE to ICP-MS detection (inductively coupled plasma mass spectrometry) was realised. This online hyphenation allows for monitoring sorption and desorption experiments on clay minerals (Kaolinite), natural clay (Opalinus clay), and mixtures thereof with quartz sand dynamically. Finally, the interface has been successfully modified to handle high salinity. Summarising, with the optimised method the retention of pollutants (such as europium as homologue for trivalent actinides and uranium as constituent of HLW) in real clay samples can be analysed in the presence of high salinity conveniently.

1496 characters (including space characters)

# Inhaltsverzeichnis

<b>Abkürzungs- und Symbolverzeichnis</b>	<b>IV</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1 Vorbemerkung zu entstandenen Veröffentlichungen . . . . .	1
1.2 Der „Actinoidenverbund“ als Kontext der Arbeit . . . . .	2
1.3 Kernkraft und Endlagerung von HAW in Deutschland . . . . .	2
1.4 Diffusions- und Batch-Versuche sowie Säulenexperimente und MSE . . . . .	11
1.5 Zielsetzung der Arbeit . . . . .	12
<b>2 Theoretische Grundlagen</b>	<b>15</b>
2.1 Ton . . . . .	15
2.1.1 Opalinuston . . . . .	18
2.1.2 Porenwasser des Tones und enthaltene Salinität . . . . .	19
2.1.3 Natürlich vorkommende Tonorganika und abgeleitete Modellliganden . . .	21
2.2 Komplexbildung . . . . .	22
2.3 Kationenaustauschkapazität . . . . .	24
2.4 Adsorption, Desorption und Isothermen . . . . .	25
2.5 Verteilungskoeffizient und Rückhaltekoefizient . . . . .	30
2.6 Bor und Borate . . . . .	30
<b>3 Messprinzipien und jeweiliger Stand der Technik</b>	<b>35</b>
3.1 Kernspinresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie) . . . . .	35
3.1.1 Allgemeine Funktionsweise . . . . .	35
3.1.2 B NMR . . . . .	37
3.1.3 Mehrdimensionale Methoden in Zusammenhang mit Boraten und Europium	38
3.1.4 Lanthanoid-Shift und Lanthanoid-Shift-Reagenzien . . . . .	39
3.2 Chromatographische Methoden . . . . .	40
3.2.1 Elutionschromatographie . . . . .	42
3.2.2 Frontalchromatographie . . . . .	44
3.2.3 Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC) . . . . .	46
3.2.4 Größenausschlusschromatographie (SEC) . . . . .	46

3.2.5	Verwendete Detektionsverfahren . . . . .	46
3.2.6	Miniaturisierte Säulenexperimente . . . . .	48
3.3	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) . . . . .	49
3.3.1	Funktionsweise . . . . .	49
3.4	Kopplung von HPLC und ICP-MS . . . . .	55
<b>4</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>57</b>
4.1	Verwendeter Ton . . . . .	57
4.2	NMR . . . . .	57
4.3	MSE . . . . .	57
4.3.1	Aufbau der verwendeten HPLC-Apparatur . . . . .	57
4.3.2	Befüllen der Säulen . . . . .	58
4.3.3	Bestimmung der Totzeit . . . . .	60
4.3.4	Porosität der Säulenpackung . . . . .	61
4.4	Batch-Versuche und deren Automatisierung . . . . .	62
4.4.1	Ablauf von Batch-Experimenten . . . . .	62
4.4.2	Automatisierung mit der Chemspeed-Plattform . . . . .	64
4.4.3	Automatisierung der pH-Messung . . . . .	67
4.5	ICP-MS . . . . .	69
4.5.1	Standard-Messroutine . . . . .	69
4.5.2	Bor-Messroutine . . . . .	69
4.5.3	Transienter Messmodus für Proben mit hoher Salinität . . . . .	71
<b>5</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>73</b>
5.1	Charakterisierung des Modelltones . . . . .	73
5.2	NMR-Spektroskopie . . . . .	74
5.3	Laborautomatisierung . . . . .	79
5.3.1	Chemspeed-Plattform . . . . .	79
5.3.2	Automatische pH-Messung im Eigenbau . . . . .	83
5.4	Transienter ICP-MS-Messmodus . . . . .	85
5.5	Bor und Borat-Spezies . . . . .	90
5.5.1	Messprotokoll zur Messung von Bor mittels ICP-MS . . . . .	90



5.5.2	Bor-Sorption an OPA . . . . .	91
5.5.3	Größenausschlusschromatographie (SEC) von Boraten . . . . .	94
5.6	Miniaturisierte Säulen Experimente (MSE) . . . . .	95
5.6.1	Aufbau und Optimierung der HPLC-ICP-MS-Kopplung . . . . .	96
5.6.2	Validierung des verwendeten Analysensystems . . . . .	98
5.6.3	Externe Kalibrierung per Injektion . . . . .	109
5.6.4	Totzeit und Porosität der genutzten Säulentypen . . . . .	114
5.6.5	Ergebnisse basierend auf Frontalchromatographie . . . . .	117
5.6.6	Ergebnisse basierend auf der Injektion diskreter Probenzonen . . . . .	120
5.6.7	Anpassung der MSE für hochsalinare Eluenten . . . . .	135
5.7	Ableitung von Rückhaltekoeffizienten aus MSE . . . . .	141
5.7.1	Rückhaltekoeffizienten aus Frontalanalysen . . . . .	141
5.7.2	Rückhaltekoeffizienten aus MSE mit Retention der injizierten Metallspezies	143
5.7.3	Rückhaltekoeffizienten aus MSE ohne Retention der injizierten Metallspezies	146
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>150</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>X</b>
<b>A</b>	<b>Voltammetrische Verfahren zur Bestimmung von Komplexbildungskonstanten</b>	<b>XIX</b>
A.1	Einleitung . . . . .	XIX
A.2	Experimentelle Details . . . . .	XIX
A.3	Zusammenfassung . . . . .	XX
<b>B</b>	<b>Ausgewählte Messdaten</b>	<b>XXI</b>
	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>XXVI</b>
	<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>XXVIII</b>

## Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

$\beta(X)$ .....	Massenkonzentration von $X$ , z. B. in g/L
$\delta$ .....	Chemische Verschiebung (NMR) in ppm
$\dot{V}$ .....	Volumenstrom der mobilen Phase
$\varepsilon$ .....	Porosität der Säulenpackung
$\gamma$ .....	Aktivitätskoeffizient der Aktivität eines Ions in Lösung
$\gamma_g$ .....	Gyromagnetisches Verhältnis (NMR)
$\hbar$ .....	Reduziertes Plancksches Wirkungsquantum
$\omega$ .....	Frequenz des Wechselspannungsanteils (Quadrupol)
$\omega_0$ .....	Larmorfrequenz (NMR)
$\bar{A}_{\text{Peaks}}$ .....	Mittelwert der Peakflächen
$\bar{x}_{\text{Blind}}$ .....	Mittelwert von Wiederholmessungen der Blind-Lösung
$\Phi$ .....	Elektromagnetisches Feld (Quadrupol)
$\rho_b$ .....	Bulkdichte, z. B. in g/cm <sup>3</sup>
$\sigma_{\text{Blind}}$ .....	Standardabweichung von Wiederholmessungen der Blind-Lösung
$\vec{\mu}$ .....	Magnetisches Moment
$a$ .....	Aktivität eines Ions in Lösung
$a$ und $\sigma_a$ .....	Steigung einer Geraden und zugehörige Standardabweichung
$A, B, C, D, E$ ..	Konstanten der van-Deemter-Gleichung und verwandter Gleichungen
$A_{\text{quer}}$ .....	Säulenquerschnitt (Fläche), z.B. in mm
$b$ und $\sigma_b$ .....	Ordinatenschnittpunkt einer Geraden und zugehörige Standardabweichung
$B_0$ .....	Externes Magnetfeld
$c(X)$ .....	Stoffmengenkonzentration von $X$ , z. B. in mol/L
$c''_m$ .....	Metallkonzentration im Gleichgewichtszustand in der stationären Phase
$c'_m$ .....	Metallkonzentration im Gleichgewichtszustand in der flüssigen Phase
$c_{\text{eq}}$ .....	Gleichgewichtskonzentration des zu sorbierenden Stoffs in der Lösung
$c_{\text{sorb}}$ .....	Gleichgewichtskonzentration des sorbierten Stoffs im Sorptionsmittel
$\text{CEC}$ .....	Kationenaustauschkapazität ( <i>Cation exchange capacity</i> )
$F_i$ .....	Kraft entlang der Raumrichtung $i$ (Quadrupol)
$\text{FWHM}$ .....	Signal- bzw. Peakhalbwertsbreite, <i>Full width at half maximum</i>
$\text{HETP}$ .....	Höhe eines äquivalenten theoretischen Bodens
$I$ .....	(Kern-)Spinquantenzahl
$I_s$ .....	Ionenstärke
$K_d$ .....	Verteilungskoeffizient
$K_K$ .....	Komplexbildungskonstante

$K_N$ .....	Nernst'scher Verteilungskoeffizient
$K_T$ .....	Rückhaltekoeffizient
$L$ .....	Länge der Säulenfüllung
$L_c$ .....	Länge der chromatographischen Säule, z.B. in cm
$lg\beta_{mn}$ .....	Logarithmus der Bruttokomplexbildungskonstante für den Komplex aus $m$ Metallatomen und $n$ Ligandmolekülen
$m$ .....	Masse, z. B. in kg
$M(X)$ .....	Molare Masse von $X$ , z.B. in g/mol
$m/z$ .....	Masse-zu-Ladungs-Verhältnis
$N$ .....	Bodenzahl
$n$ .....	Stoffmenge, z.B. in mol bzw. Anzahl der Wiederholmessungen zur Ermittlung von Mittelwert und Standardabweichung
$P$ .....	Verteilungswert bei injektionsbasierten MSE
$p$ .....	Eigendrehimpuls
$P^*$ .....	Ergebnis aus der Multiplikation des Sorptivvolumens einer stationären Phase $V_{\text{sorptiv}}$ mit dem Verteilungswert $P$
$q$ .....	Beladung des Sorptionsmittels mit Adsorbat (Konzentrationsangabe)
$r_c$ .....	Säulenradius, z.B. in $\text{mm}^2$
$R_f$ .....	Retardationsfaktor
$t$ .....	Zeit, z. B. in min
$t'_{R_i}$ .....	Netto-Retentionszeit der Komponente $i$
$t_0$ .....	Durchflusszeit
$t_{R_i}$ .....	Retentionszeit der Komponente $i$
$U$ .....	Gleichspannungsanteil (Quadrupol)
$u$ .....	Lineargeschwindigkeit
$u(t)$ .....	Spannungsdifferenz als Funktion der Zeit für benachbarte Stäbe im Quadrupol-Massenfilter
$V$ .....	Wechselspannungsanteil (Quadrupol)
$z$ .....	Ionenladung
$V_{\text{sorptiv}}$ .....	Sorptivvolumen einer stationären Phase (Hilfskonstante)
$\text{\AA}$ .....	Ångström, $10^{-10} \text{ m}$
BET .....	Brunauer-Emmett-Teller
BGR .....	Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe
BHE und BLT ..	Bohrlochbezeichnungen
BMWi .....	Bundesministerium für Wirtschaft und Energie
Bq .....	Becquerel, SI-Einheit der radioaktiven Aktivität (Zerfälle pro Sekunde), $1 \text{ Bq} = 1 \text{ s}^{-1}$

---

CE .....	Kapillarelektrophorese
counts .....	Intensität des Detektorsignals bei der ICP-MS-Detektion (Zählereignisse)
DAD .....	Diodenarraydetektion bzw. -detektor
DIN .....	Deutsches Institut für Normung
e .....	Elementarladung
EDTA .....	Ethylendiamintetraacetat
EMPV .....	Elektromagnetisches Spülventil ( <i>Electromagnetic purge valve</i> )
EN .....	Europäische Komitee für Normung
eV .....	Elektronenvolt
FA .....	Frontalanalyse
FC .....	Frontalchromatographie
FIA .....	Fließinjektionsanalyse
FID .....	Freier Induktionsabfall ( <i>Free induction decay</i> )
g .....	Gramm (bei Massenangaben) bzw. Ortsfaktor bei Angaben von Schwerfeldern einer Zentrifuge
Gl. ....	Gleichung
h .....	Plancksches Wirkungsquantum
HAW .....	Hochradioaktive wärmegenerierende Abfälle
HPLC .....	Hochleistungsflüssigchromatographie
I.D. ....	Innendurchmesser
IAEA .....	Internationalen Atomenergieorganisation ( <i>International Atomic Energy Agency</i> )
ICP-MS .....	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
IR .....	Infrarot
ISO .....	Internationale Organisation für Normung ( <i>International Organization for Standardization</i> )
KIT .....	Karlsruher Institut für Technologie
KKW .....	Kernkraftwerk, Kernkraftwerke
LAW .....	Schwachradioaktive Abfälle
LOD .....	Nachweisgrenze ( <i>Limit of detection</i> )
LOQ .....	Bestimmungsgrenze ( <i>Limit of quantification</i> )
LSR .....	Lanthanoid-Shift-Reagenzien
M .....	Abkürzende Schreibweise für mol/L
m-% .....	Massenprozent
MAW .....	Mittelradioaktive Abfälle
meq .....	Milliäquivalent(e)
MSE .....	Miniaturisierte Säulenexperimente

NAGRA	.....	Nationale Genossenschaft für die Lagerung radioaktiver Abfälle (Schweiz)
NIMBY	.....	<i>Not in my backyard</i> , engl. nicht in meinem Hinterhof)
NMR	.....	Kernresonanz(spektroskopie) ( <i>Nuclear magnetic resonance (spectroscopy)</i> )
O.D.	.....	Außendurchmesser
OPA	.....	Opalinuston
P&T	.....	<i>Partitioning and Transmutation</i> , Abtrennung langlebiger Radionuklide aus den radioaktiven Abfällen und anschließende Neutronenbestrahlung
PEEK	.....	Polyetheretherketon (Polymer)
PFA	.....	Perfluoralkoxy (Polymer)
PP	.....	Polypropylen (Polymer)
ppb	.....	<i>Parts per billion</i> , Teile von einer Millarde als Konzentrationsangabe, $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$
ppm	.....	<i>Parts per million</i> , Teile von einer Million als Konzentrationsangabe, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ bzw. Einheit der chemischen Verschiebung $\delta$ (NMR)
R <sup>2</sup>	.....	Pearson-Korrelationskoeffizient einer linearen Regression
SD	.....	Standardabweichung ( <i>Standard deviation</i> )
SDU	.....	Feststoffdosiereinheit, <i>Solid dispensing unit</i>
SEC	.....	Größenausschlusschromatographie ( <i>Size exclusion chromatography</i> )
SEV	.....	Sekundärelektronenvervielfacher
t	.....	Metrische Tonne (1000 kg)
TOC	.....	Gesamtgehalt an organischem Kohlenstoff ( <i>Total organic carbon</i> )
U/min	.....	Umdrehungen pro Minute
UV	.....	Ultraviolett
Vis	.....	Sichtbares Licht
Vol.-%	.....	Volumenprozent
w. E.	.....	Willkürliche Einheiten
XRD	.....	Röntgenpulverdiffraktometrie <i>X-Ray powder diffraction</i> , Röntgenpulverdiffraktogramm
ZDV	.....	Verbindungsstück ohne (relevantes) Totvolumen ( <i>Zero dead volume</i> )



# 1 Einleitung

## 1.1 Vorbemerkung zu entstandenen Veröffentlichungen

Im Bearbeitungszeitraum dieser Arbeit wurde an sechs Publikationen mitgearbeitet, auf die an den passenden Stellen der Dissertation kurz verwiesen wird.

- C. Hein, J. M. Sander, R. Kautenburger, Speciation via Hyphenation – Metal Speciation in Geological and Environmental Samples by CE-ICP-MS, *Journal of Analytical & Bioanalytical Techniques*, **2014**, 5, 1–8.
- R. Kautenburger, C. Hein, J. M. Sander, Influence of metal loading and humic acid functional groups on the complexation behavior of trivalent lanthanides analyzed by CE-ICP-MS, *Analytica Chimica Acta*, **2014**, 816, 50–59.
- R. Kautenburger, J. M. Sander, C. Hein, Europium (III) and Uranium (VI) complexation by natural organic matter (NOM): Effect of source, *Electrophoresis*, **2017**, 38, 930–937.
- C. Hein, J. M. Sander, R. Kautenburger, New Approach of a transient ICP-MS measurement method for samples with high salinity, *Talanta*, **2017**, 164, 477–482.
- R. Hahn, C. Hein, J. M. Sander, R. Kautenburger, Complexation of europium and uranium with natural organic matter (NOM) in highly saline water matrices analysed by ultrafiltration and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), *Applied Geochemistry*, **2017**, 78, 241–249.
- K. Brix, C. Hein, J. M. Sander, R. Kautenburger, Simultaneous quantification of iodine and high valent metals via ICP-MS under acidic conditions in complex matrices, *Talanta*, **2017**, 167, 532–536.

Die folgenden drei Publikationen entstanden ebenfalls im Bearbeitungszeitraum dieser Dissertation, sind jedoch für das vorliegende Werk nicht relevant, da sie in andere Fachgebiete gehören.

- J. M. Sander, L. Ismer, C. G. Van de Walle, Point-defect kinetics in  $\alpha$ - and  $\gamma$ -MgH<sub>2</sub>, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2016**, 41, 13, 5688–5692.
- A. Götze, J. M. Sander, H. Kohlmann, Crystal structures and hydrogenation properties of palladium-rich compounds with elements from groups 12–16, *Zeitschrift für Naturforschung B*, **2016**, 71, 5, 503–508.

- H. Kohlmann, M. Vasseur, A. Sayede, G. Lefevre, J. M. Sander, S. Doyle, Crystal structure and hydrogenation properties of Pd<sub>5</sub>As, *Journal of Alloys and Compounds*, **2016**, 664, 256–265.

## 1.2 Der „Actinoidenverbund“ als Kontext der Arbeit

Das Thema der Dissertation ist innerhalb des vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi, bis Dezember 2013 Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie) geförderten Verbundvorhabens „Rückhaltung endlagerrelevanter Radionuklide im natürlichen Tongestein und in salinaren Systemen“ (kurz: „Actinoidenverbund“) im Teilvorhaben „Untersuchung von Sorptionsprozessen von Radionukliden (Uran) und deren Stellvertretern (Europium, Gadolinium) in endlagerrelevanten geologischen Formationen“ (Förderkennzeichen 02E10991) angesiedelt. Das Ziel dieses Verbundvorhabens besteht in der Schaffung und Entwicklung von Werkzeugen, die zur Untersuchung eines möglichen Standortes innerhalb Deutschlands mit Ton als Wirtsgestein bzw. geologischer Barriere auf dessen Eignung als Endlager für hochradioaktive Abfälle (HAW) herangezogen werden können.

## 1.3 Kernkraft und Endlagerung von HAW in Deutschland

Als Nachwirkung der Nuklearkatastrophe im japanischen Kernkraftwerk Fukushima I am 11. März 2011 beschloss die deutsche Bundesregierung alle deutschen Kernkraftwerke (KKW) einer Sicherheitsprüfung zu unterziehen und zudem die acht ältesten Reaktoren (Biblis A und B, Brunsbüttel, Isar/Ohu 1, Krümmel, Neckarwestheim 1, Philippsburg 1 sowie Unterweser) für die Dauer von drei Monaten stillzulegen. Kurze Zeit später wurde der endgültige Ausstieg der Bundesrepublik Deutschland aus der Kernkraft beschlossen. Die erst am 28. Oktober 2010 beschlossene Laufzeitverlängerung für die deutschen Kernkraftwerke wurde mit dem 13. Gesetz zur Änderung des Atomgesetzes (13. AtGÄndG), verabschiedet im Bundestag am 30. Juni 2011 und in Kraft getreten am 6. August 2011, *de facto* wieder rückgängig gemacht. Die bereits abgeschalteten KKW sollten demnach erst gar nicht wieder in Betrieb genommen und die noch laufenden neun KKW sollen, zeitlich gestaffelt bis 2022, endgültig abgeschaltet und anschließend rückgebaut werden.<sup>[1,2]</sup>

Mit dem Blick auf die Vorhersage der Abfallmenge bietet der Ausstieg Deutschlands aus der Kernenergie den Vorteil, dass die Menge an einzulagerndem hochradioaktivem Abfall sehr gut prognostiziert werden kann. So ist es möglich, die notwendige Größe eines HAW-Endlagers bereits bei dessen Suche und Planung zuverlässig zu berücksichtigen.



Unabhängig von der weiteren Laufzeit der bestehenden KKW existiert bislang weltweit keine Lösung zur Endlagerung von hochradioaktiven Abfällen,<sup>1</sup> sodass sich bis 2040 weltweit bereits 300.000 t davon angesammelt haben werden.<sup>[4]</sup> In Deutschland allein sind bis Ende 2015 139.644 m<sup>3</sup> an radioaktiven Abfällen mit vernachlässigbarer und 15.302 t mit relevanter Wärmeentwicklung angefallen.<sup>[7]</sup> Außer in kerntechnischen Anlagen entstehen radioaktive Abfälle zudem im Bereich der Forschung, Medizin und bei industriellen Prozessen, sodass die Frage der Endlagerung radioaktiver Abfälle auch unabhängig von der Kernkraft und deren mengenmäßig größten Anteil am Abfallaufkommen gelöst werden muss.

Zum gegenwärtigen Zeitpunkt und bis zum Beginn der Einlagerphase eines noch zu findenden Endlagers werden die radioaktiven Abfälle in Zwischenlagern bzw. auf dem Betriebsgelände des jeweiligen KKW in sog. Standortzwischenlagern verwahrt. Diese werden von Kritikern gerne provokant als „eine Wellblechhütte umgeben von Stacheldrahtzaun“ bezeichnet, um auf das vermeintlich (zu) geringe Sicherheitsniveau dieser Anlagen aufmerksam zu machen.

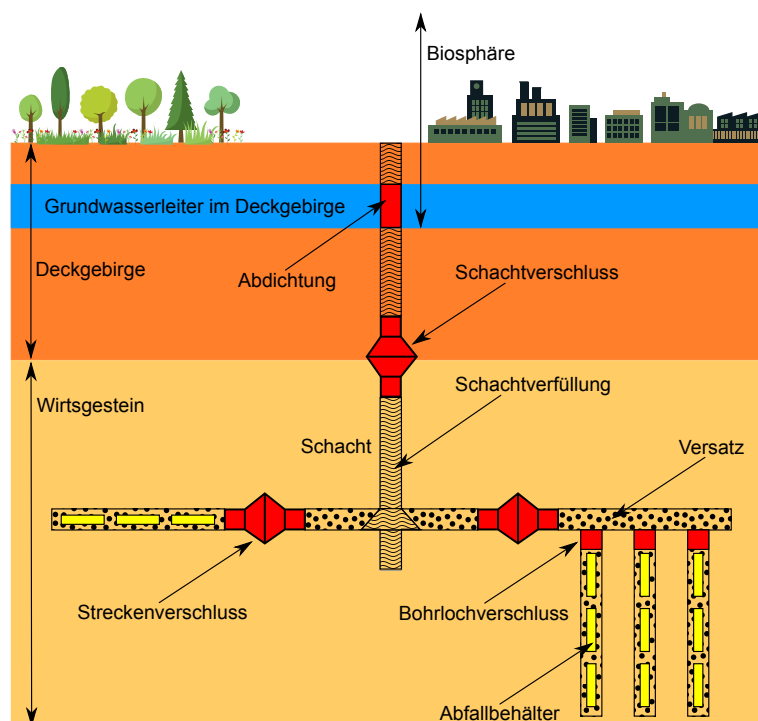
In diesem Kontext wurde am 19. Juli 2011 vom Rat der Europäischen Union die Richtlinie 2011/70/EURATOM verabschiedet, gemäß derer alle EU-Mitgliedstaaten nationale Programme mit konkreten Zeitplänen für den Bau von Endlagern bis spätestens 2015 an die EU-Kommission übermitteln müssen.<sup>[8]</sup> Hierbei sind die von der Internationalen Atomenergieorganisation (IAEA) entwickelten Sicherheitsstandards für die Endlagerung radioaktiver Abfälle rechtsverbindlich einzuhalten sowie die Öffentlichkeit in die Entscheidungsfindung zu involvieren und ausführlich über deren Verlauf zu informieren.

Die Richtlinie 2011/70/EURATOM erlaubt sowohl den Zusammenschluss mehrerer EU-Länder zu Suche und Bau eines Endlagers als auch den Export in nicht-EU-Länder zum Zweck der Endlagerung, der jedoch auch dort (mindestens) nach IAEA-Standards zu erfolgen hätte. Dennoch hat der Bundesrat das Standortauswahlgesetz (StandAG) beschlossen (Bundesrat Drucksache 535/13 vom 28.06.13), indem sich Deutschland dazu verpflichtet, seinen hochradioaktiven Abfall innerhalb der Grenzen der Bundesrepublik zu verwahren.

---

<sup>1</sup>Die Internationale Atomenergie-Organisation (englisch International Atomic Energy Agency, IAEA) hat 1981 eine Einteilung für radioaktive Abfälle in schwach- mittel- und hochradioaktive Abfälle vorgenommen. Schwachradioaktive Abfälle (Aktivität  $< 10^{11} \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3}$ ) benötigen keine Abschirmung bei Handhabung und Transport. Mittelradioaktive Abfälle (Aktivität  $10^{10} - 10^{15} \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3}$ ) benötigen zwar Abschirmmaßnahmen, jedoch keine bzw. lediglich eine geringe Kühlung. hochradioaktive Abfälle (Aktivität  $> 10^{14} \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3}$ ) weisen eine erhebliche Zerfallswärme auf zwischen 2 und  $10 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-3}$  auf und benötigen demzufolge eine Kühlung.<sup>[3]</sup> Diese Abfallklasse stellt nur einen geringen Mengenanteil dar (10 % des Aufkommens an radioaktivem Abfall in Deutschland), birgt jedoch 99,9 % der gesamten Radioaktivität des nuklearen Abfalls.<sup>[4-6]</sup>

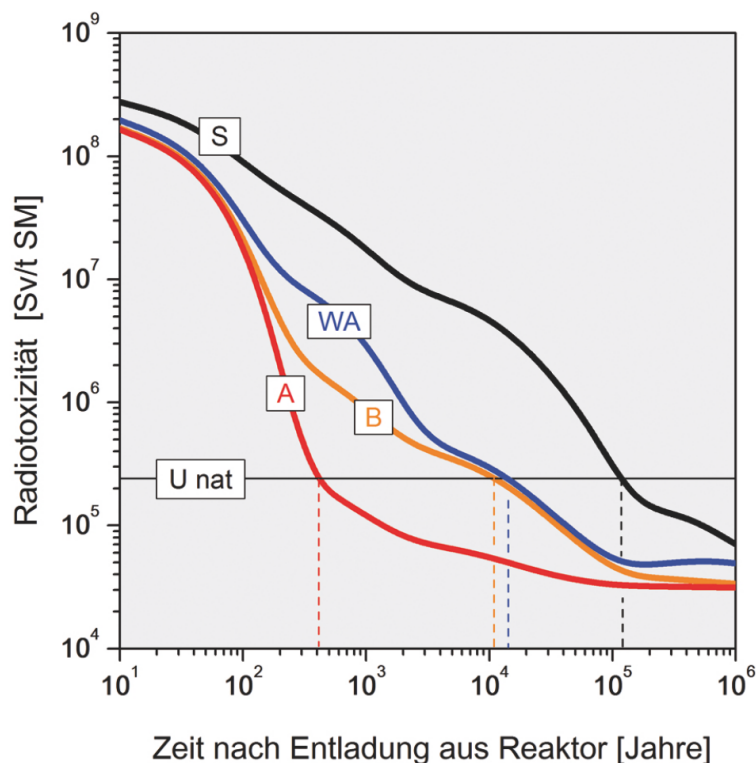
International befürwortet man momentan, nach einer entsprechenden Zeit der Zwischenlagerung zum Abklingen der Temperatur im Fall von hochradioaktiven Abfällen mit Wärmeentwicklung, die dauerhafte Endlagerung der Abfälle in tiefen geologischen Formationen. Dies soll unter Anwendung eines Mehrbarrieren-Systems (Kombination aus technischer, geotechnischer und geologischer Barriere als Schutz vor einer Kontamination der Umwelt) erfolgen. Das Konzept eines solchen Mehrbarrieren-Systems ist in Abb. 1 gezeigt. Als erste Barriere gegen den Austritt des hochradioaktiven Abfalls dient die technische Barriere. Diese besteht aus der Hülle der eingelagerten Behälter. Das Versatzmaterial umgibt die Abfallbehälter in beiden möglichen Einlagerungsvarianten, bei der Streckenlagerung (Abb. 1, linker Teil) und bei der Bohrlochlagerung (Abb. 1, rechter Teil). Beim Versatzmaterial handelt es sich um „geogenes“ Material, also ein natürlich vorkommendes Material wie z. B. abgebautes Tongestein. Die Barriere wird jedoch künstlich bzw. technisch aus geogenem Material erschaffen und wird aus diesem Grund als geotechnisch bezeichnet. Sie tritt zeitlich gesehen als zweite Barriere in Kraft, nachdem die Behälter nach Ablauf ihrer Standzeit den Einschluss des hochradioaktiven Abfalls nicht mehr gewährleisten können. Die dritte und letzte Barriere ist das Wirtsgestein des Endlagers selbst, die geologische Barriere, welche als dritte Instanz den sicheren Einschluss des radioaktiven Abfalls und den Schutz der Biosphäre vor Kontamination gewährleisten muss.



**Abb. 1** Beispielhafte Darstellung eines Endlagers für hochradioaktive Abfälle in tiefen geologischen Formationen auf der Basis eines Mehrbarrieren-Systems mit Kombination aus technischer, geotechnischer und geologischer Barriere (Abbildung neu gezeichnet in Anlehnung an Brassier *et al.* <sup>[9]</sup>, enthält Elemente von Free-pik.com).

Während Endlager für kurzlebige schwach- und mittlerradioaktive Abfälle (LAW bzw. MAW) (in Deutschland: Forschungsbergwerk Asse und Endlager Morsleben) sowie für langlebige LAW bzw. MAW (Schacht Konrad) bereits vorhanden sind, existieren derzeit nirgendwo auf der Welt derartige Endlager für hochradioaktive Abfälle und es befindet sich auch keines außerhalb der EU im Bau. Lediglich Finnland, wo sich landesintern zahlreiche Gemeinden um den Standort als Endlager beworben haben, nimmt in diesem Zusammenhang mit dem Bau eines Endlagers für hochradioaktiven Abfall (HAW) auf der Insel Olkiluoto eine Vorreiterrolle ein.

Im Endlager soll der hochradioaktive Abfall innerhalb einer langen Zeitdauer sicher verwahrt werden, bis das Niveau der Radioaktivität des eingelagerten Abfalls auf ein ungefährliches Niveau abgeklungen ist (s. Abb. 2). Als Grenze hierfür wird der Wert der Radiotoxizität angesehen, den natürlich vorkommende Mengen an Uran aufweisen (vg. horizontale Linie „U nat“ in Abb. 2).



**Abb. 2** Verlauf der Radiotoxizität von 1 t abgebranntem Kernbrennstoff (Kurve S; Anreicherung: 4,2%  $^{235}\text{U}$ , Abbrand:  $50 \text{ GWd} \cdot \text{t}^{-1}$ ); Waagrechte Linie U nat: Radiotoxizität der Menge natürlichen Urans, die zur Herstellung von einer Tonne frischem, angereichertem Kernbrennstoff benötigt wird; Kurve WA: Hochradioaktiver Abfall nach Wiederaufarbeitung (Abtrennung von 99% des Plutoniums); Kurve A: nach Abtrennung von Am, Cm mit einer Gesamteffizienz für P&T (*Partitioning und Transmutation*) von 0,995; Kurve B: nach Abtrennung von Pu und Am, Cm mit einer Gesamteffizienz von 0,95. <sup>[4,10]</sup>

Wie ebenfalls anhand von Abb. 2 ersichtlich ist, kann durch das Abtrennen von Plutonium im Rahmen der Wiederaufarbeitung des hochradioaktiven Abfalls (Kurve „WA“) die zum Abklingen der Radiotoxizität notwendige Zeitdauer etwa um 90.000 Jahre verkürzt werden. Die Abtrennung langlebiger Radionuklide aus den radioaktiven Abfällen wird als *Partitioning* bezeichnet. Durch Neutronenbestrahlung und die dadurch ausgelösten Kernreaktionen können anschließend die zuvor abgetrennten Radionuklide in stabile Spaltprodukte oder solche mit einer deutlich geringeren Halbwertszeit umgewandelt werden. Dieser Prozess wird als Transmutation bezeichnet und der Gesamtvorgang als *Partitioning* und Transmutation bzw. P&T-Verfahren. Der Effekt der Anwendung von P&T auf abgebrannten Kernbrennstoff ist ebenfalls in Abb. 2 gezeigt (Kurven „A“ und „B“). Die Verbesserung von P&T hinsichtlich der Effizienz und Selektivität für Plutonium und die minoren Actinoiden ist Gegenstand aktueller Forschung.<sup>[10]</sup> *Partitioning* und Transmutation werden eine tiefegeologische Lagerung jedoch nie ersetzen können, da diese auch im Fall von hocheffizienten P&T-Verfahren weiterhin zur Verwahrung von hochradioaktiven Abfällen, wenn auch mit zeitlich verkürztem Gefährdungspotential, notwendig sein wird.

Die Rückholbarkeit bzw. längerfristig ausgelegte Bergbarkeit eingelagerter Abfälle aus einem untertägigen „Endlager“ ist momentan in der Diskussion, um ggf. bei einem Aufkommen neuer bzw. Voranschreiten anderer Technologien den Müll wieder an die Erdoberfläche zurückholen zu können, um ihn dort einer effizienteren Entsorgung oder Verwertung zuführen zu können. So wäre es z. B. denkbar, dass in der Zukunft der momentan als unverwertbarer Abfall geltende radioaktive Müll im Sinne eines *urban mining* als Rohstoffquelle dienen könnte. Eine Rückholbarkeit ist auch dann notwendig, wenn z. B. Entwicklungen eintreten, die trotz aller Voraussicht die weiterhin sichere Verfahrung der Abfälle untertage infrage stellt und die Bergung und Einlagerung in ein anderes (vorhandendes) Endlager eine sicherere Variante darstellt. Diese politische und gesellschaftliche Diskussion ist aktuell bzgl. der Abfälle im Versuchsbergwerk Asse im Gange.

Als mögliches Wirtsgestein für ein HAW-Endlager existieren in Deutschland drei grundlegend verschiedene Gesteinstypen: Steinsalz, Tongestein und Kristallingestein. Tabelle 1 zeigt einen Vergleich dieser drei Gesteinstypen bezüglich ihrer Eigenschaften zur Eignung als Wirtsgestein für ein potentiell Endlager. Eine Gegenüberstellung der Endlagerkonzepte für die drei verschiedenen Wirtsgesteine ist in Tab. 2 dargestellt.

Eigenschaft	Steinsalz	Tongestein	Kristallingestein
Wärmeleitfähigkeit	hoch	gering	mittel
Permeabilität	praktisch undurchlässig	sehr gering bis gering	sehr gering (ungeklüftet) bis durchlässig (geklüftet)
Festigkeit	mittel	gering bis mittel	hoch
Verformungsverhalten	viskos (Kriechen)	plastisch bis spröde	spröde
Hohlraumstabilität	Eigenstabilität	Ausbau notwendig	hoch (ungeklüftet) bis gering (stark geklüftet)
<i>In-situ</i> Spannungen	isotrop	anisotrop	anisotrop
Lösungsverhalten	hoch	sehr gering	sehr gering
Sorptionsvermögen	sehr gering	sehr hoch	mittel bis hoch
Temperaturbelastbarkeit	hoch	gering	hoch
Legende	günstig	mittel	ungünstig

**Tab. 1** Eigenschaften in Deutschland möglicher Wirtsgesteine für ein Endlager von hochradioaktiven Abfällen. <sup>[11,12]</sup>

Komponenten	Steinsalz	Tongestein	Kristallingestein
Einlagerungstiefe	ca. 900 m	ca. 500 m	500 – 1200 m
Lagerungstechnik	Strecken und tiefe Bohrlöcher	Strecken bzw. kurze Bohrlöcher	Bohrlöcher oder Strecken
Auslegungstemperatur	max. 200 °C	max. 120 °C	max. 120 °C (Bentonitversatz)
Versatzmaterial	Salzgrus	Bentonit	Bentonit
Zwischenlagerzeit	min. 15 Jahre	min. 30 – 40 Jahre	min. 30 – 40 Jahre
Streckenausbau	nicht erforderlich	erforderlich, ggf. sehr aufwändig	in stark geklüfteten Bereichen erforderlich
Behälterkonzept	vorhanden	für Deutschland neu zu entwickeln	für Deutschland neu zu entwickeln
Bergbauerfahrung	sehr groß (Salzbergbau)	kaum	groß (Erzbergbau)
Legende	günstig	mittel	ungünstig

**Tab. 2** Vergleich verschiedener Endlagerkonzepte.<sup>[11,12]</sup>

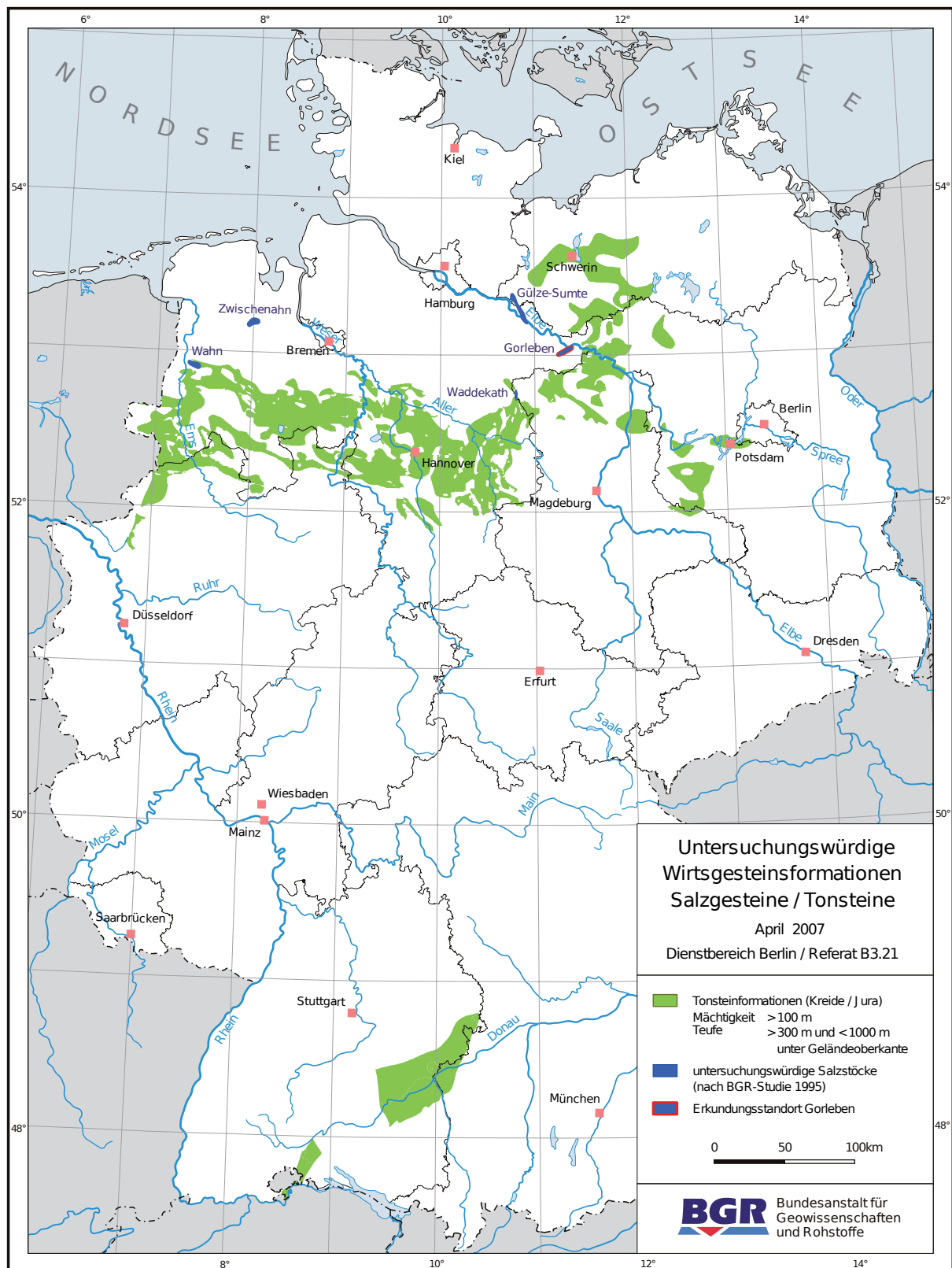
Eine Karte mit den untersuchungswürdigen Standorten der in Deutschland favorisierten Gesteinstypen Steinsalz und Granit ist in Abb. 3 gezeigt.

Tongestein zeichnet sich insbesondere durch die folgenden spezifischen Vorteile aus:<sup>[13]</sup>

- Sehr niedrige hydraulische Leitfähigkeit
- Hohes Sorptionsvermögen
- Wirksame Filtrationswirkung gegenüber von Kolloiden und größeren Molekülen
- Geringe Löslichkeit der Tonbestandteile
- Hohe chemische Pufferkapazität

Für den vom Gesetzgeber geforderten Langzeitsicherheitsnachweis eines möglichen Endlagers ist die sichere Kenntnis der Wechselwirkung und des Transportes der relevanten langlebigen Radionuklide sowohl innerhalb der Barrieren als auch in der Umwelt von entscheidender Bedeutung. In diesem Zusammenhang spielen insbesondere die Actinoiden eine wichtige Rolle, die einen Großteil der Langzeitradioaktivität ausmachen. Eine mögliche Migration der Actinoiden nach einem möglichen Freisetzungsszenario aus dem Endlager in den Aquifer (Grundwasserleiter) muss bekannt sein, um die Eignung des Wirtsgesteins vorhersagen sowie die Sicherheit des Endlagerkonzepts gewährleisten zu können. Zu den in diesem Zusammenhang ablaufenden Prozessen gehören die Auflösung und Mobilisierung des Endlagerinventars (Behältermaterialien sowie darin befindlagerschemache radioaktive Abfälle) als auch Komponenten des Wirtsgesteins und des Versatzmaterials bzw. der geotechnischen Barriere.

Im Rahmen des vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi) geförderten Verbundvorhabens „Rückhaltung endlagerrelevanter Radionuklide im natürlichen Tongestein und in salinaren Systemen (FKZ 02E10991)“ sollen in einem Teilvorhaben die Sorptionsprozesse von Radionukliden (z. B. Uran) bzw. deren Homologen (wie Europium und Gadolinium als Stellvertreter für Americium und Curium) in endlagerrelevanten geologischen Formationen untersucht werden. Wegen seiner besonderen Eignung als Wirtsgestein zur Endlagerung von radioaktivem Abfall liegt der Schwerpunkt dieses Verbundvorhabens auf Tongestein. Als Referenz-Geomatrix wurde Opalinuston (OPA) aus einer Abbaustätte in der Schweiz ausgewählt, um durch die Wahl des Modelltons keine scheinbare Präferenz für einen bestimmten Endlagerstandort in Deutschland mit dem zu erwartenden Protest seitens der Bevölkerung zu provozieren (NIMBY-Problematik, *not in my backyard*, engl. nicht in meinem Hinterhof). Dennoch besitzt Opalinuston wegen der Vorkommen in Süddeutschland Relevanz als potentiell Wirtsgestein für ein Endlager für hochradioaktive Abfälle in Deutschland und wird daher intensiv untersucht.



**Abb. 3** Karte der untersuchungswürdigen Steinsalz- und Tonsteininformationen in Deutschland.<sup>[12]</sup>



## 1.4 Diffusions- und Batch-Versuche sowie Säulen- und Miniatursäulenexperimente (MSE)

Für das Führen eines Langzeitsicherheitsnachweises, der zur Bewertung eines möglichen Endlagerstandortes dem Gesetzgeber zwingend vorzulegen ist, wird eine Vielzahl von geologischen und geochemischen Parametern benötigt. Insbesondere die Sorptions- und Rückhalteigenschaften des Wirtsgesteins sind in diesem Zusammenhang von Interesse, da diese für den sicheren Einschluss des radioaktiven bzw. toxischen Endlagerinventars entscheidend sind.

Anhand von klassischen Diffusionsexperimenten kann die Wanderung von Schadstoffen entlang eines Konzentrationsgradienten an kompaktem Gesteinsmaterial wie Ton-Bohrkernen gezielt und dennoch sehr naturnah im Labormaßstab oder auch im größeren Maßstab in Felslaboren *in-situ* untersucht werden. Diffusion stellt jedoch einen vergleichsweise langsamen Prozess dar. So benötigt Uranyl als endlagerrelevanter Bestandteil von hochradioaktivem Abfall für die Eindiffusion in einen Opalinuston-Bohrkern 9,5 Jahren für eine Diffusionsstrecke von 11 mm und legt damit etwa 1 mm pro Jahr in kompaktem Tongestein zurück.<sup>[14]</sup> Daher fallen solche Experimente mit Laufzeiten von bis zu mehreren Jahren in den Bereich der Langzeitexperimente, eröffnen jedoch wichtige Einsichten in das Diffusionsverhalten und den direkten Zugang zu Parametern wie dem Diffusionskoeffizienten eines Metalls im Wirtsgestein des möglichen Endlagers.

Am anderen Ende der experimentellen Zeitskala stehen die sog. Batch-Experimente. Als Batch-Versuche werden Versuchsreihen bezeichnet, die einen Satz aus vielen einzelnen Proben unter jeweils genau definierten Bedingungen untersuchen. Sie erlauben die präzise Einstellung von experimentellen Bedingungen und ermöglichen durch die hohe Reproduzierbarkeit die verlässliche Gewinnung von Messdaten wie Adsorptions- oder Desorptionsisothermen und Verteilungskoeffizienten ( $K_d$ - bzw.  $R_d$ -Werte) in Abhängigkeit der Versuchsparameter wie pH-Wert, Analytkonzentration, Matrixzusammensetzung, Konkurrenzen, Temperatur und anderer geochemisch relevanten Parameter. Sie entsprechen mit hohem Wasser- bzw. Matrixanteil bei geringem Feststoffanteil jedoch eher dem Szenario des erheblichen Wasserzutritts in ein bestehendes Endlager und stehen damit im konzeptionellen Gegensatz zu den Diffusionsexperimenten an kompakten Gesteinsbohrkernen. Außerdem wird zur Durchführung auf gemahlene und homogenisierte, pulverförmige Ton zurückgegriffen.

Um  $K_d$ -Werte unter realistischeren Bedingungen ermitteln zu können, werden meist klassische geologische Säulenexperimente durchgeführt,<sup>[15]</sup> bei denen vergleichsweise große Säulen mit Innendurchmessern im Bereich von Zentimetern und Längen bis zu mehreren Dezimetern eingesetzt

werden.<sup>[16–18]</sup> Ihr wesentlicher Nachteil besteht im notwendigen Zeitaufwand für Sorptions- und Desorptionsexperimente sowie dem großen Platzbedarf durch die Größe der Säule aber auch für die Peripheriegeräte und dem großen Bedarf an Probenmaterial zur Füllung der großen Säulen.

Sowohl von ihrem Aufbau her gesehen als auch bezüglich der experimentellen Zeitskala liegen die Miniatursäulenexperimente (MSE) zwischen Batch- und Diffusionsmethoden. Sie sind vergleichbar mit den oberhalb skizzierten klassischen Säulenexperimenten, beheben jedoch einen der wesentlichen Nachteile der klassischen Säulenmethoden, indem sie pro Experiment deutlich weniger Zeit und Probenmaterial benötigen.<sup>[16]</sup> Sie wurden entworfen, um als Bindeglied zwischen den beiden anderen Methoden zu fungieren und können ebenfalls mit pulverförmigem Ton durchgeführt werden. Dieser Ton wird als trockenes Pulver in Säulen gefüllt, die im Anschluss in einer Hochleistungsflüssigchromatographie-Apparatur (HPLC) verwendet werden. Eine wässrige Trägerlösung (Eluent) wird durch die Säule gepumpt und die Analyten oder diesen wieder vom Ton verdrängende Substanzen werden dem Eluenten entweder kontinuierlich oder stoßweise zugegeben. Die Analyten werden anschließend zeitaufgelöst detektiert, wodurch Rückschlüsse auf das dynamische Sorptions- und Desorptionsverhalten gezogen werden können. Nach ihrem Gebrauch kann der eingesetzte Ton wieder als kompaktierter Tonzylinder aus dem Gehäuse der Säule entnommen werden.<sup>[16]</sup>

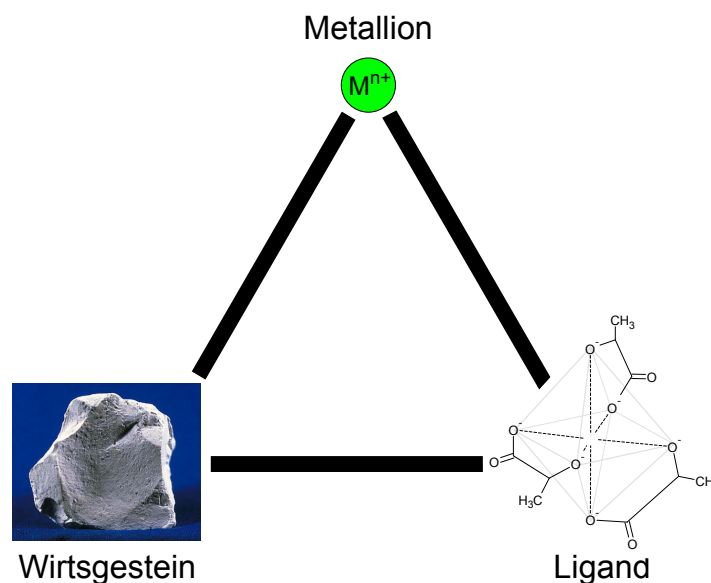
## 1.5 Zielsetzung der Arbeit

Die Ziele der Arbeit lagen im Bereich der Methodenentwicklung in der analytischen Chemie zur Untersuchung des geochemischen Verhaltens endlagerrelevanter Metallkationen. Da in den vorhergehenden Projekten bei konstanten und niedrigen Ionenstärken im Bereich des natürlichen Opalinuston-Porenwassers gearbeitet worden war, soll jetzt insbesondere der Umfang des zur Verfügung stehenden Werkzeugkastens hin zu hohen Ionenstärken erweitert werden, die typisch für norddeutsche Tonstandorte sind. Hierunter fällt sowohl die Prüfung neuer bislang im Forschungsverbund nicht genutzter Methoden auf ihre Eignung, als auch die Weiterentwicklung bereits vorhandener Methoden, insbesondere mit Blick auf Untersuchungen in Gegenwart hoher Salinitäten.

Tests und Optimierungen der Methoden sollen mit den Metallkationen Uran(VI) und Eu(III) durchgeführt werden. Uran stellt einen Bestandteil des HAW dar und Europium wird als nicht radioaktives aber chemisch nahezu identisches Homolog zu den im radioaktiven Abfall enthaltenen Cm(III)- und Am(III)-Anteilen eingesetzt. Wie im vorangegangenen Kapitel bereits erläutert, wurde Opalinuston als Modellton für die Untersuchungen verwendet. OPA stellt ein Gemisch aus einzelnen Tonmineralien und anderen Bestandteilen dar.

Mit hohen Salinitäten als Randbedingung existieren für die oberhalb beschriebenen Systeme bislang nur wenige Daten. Oftmals liegt der Grund dafür darin, dass geeignete Methoden zur Durchführung der Untersuchungen in Gegenwart hoher Salzkonzentrationen fehlen. Das Hauptziel dieser Arbeit liegt daher in der Abwandlung vorhandener Methoden (z. B. Metallquantifizierung mittels ICP-MS sowie der MSE) zur Nutzung bei hohen Salinitäten bzw. in der Erprobung neuer Methoden (wie z. B. NMR und Polarographie) auf deren Nutzbarkeit in Gegenwart hoher Salinitäten.

Die Methoden sollen außerdem geeignet sein, den Einfluss relevanter organischer und anorganischer Komplexliganden auf die Speziation der Metallionen bzw. deren Rückhalt am Ton erfassen zu können. Als solche Liganden werden einerseits natürlich vorkommende, Tonorganika (Laktat, Fulvin- und Huminsäure) sowie andererseits Borat als anorganische Komponente herangezogen. Die resultierenden gegenseitigen Einflüsse und Wechselwirkungen lassen sich anschaulich in einem Dreieck darstellen (vgl. Abb. 4).



**Abb. 4** Gegenseitige Einflüsse und Wechselwirkungen zwischen Metallion – Ton (OPA) – Ligand im ternären System eines möglichen HAW-Endlagers in Tongestein.

Die organischen Liganden stellen hierbei Bestandteile der im Ton enthaltenen Organik dar und können z. B. durch das natürliche Porenwasser des Tons mit eingelagerten Abfällen in Kontakt kommen. Unter realen Endlagerbedingungen kann Bor, abgesehen vom natürlichen Boratgehalt des Wirtsgesteins, auch aus den HAW-Boratglaskokillen, in denen hochradioaktiver Abfall verglast und eingelagert wird, herausgelöst werden sowie als Überbleibsel aus Kühlkreisläufen von Reaktoren im Endlager auftreten. In einem Endlagerszenario können mobile Tonorganika ebenso wie

Huminstoffe als Komplexligenanden für in Lösung vorhandene Metallionen fungieren und sowohl deren Speziation (insbesondere die vorherrschende Ladung) als auch deren Mobilität (Steigerung durch Einbindung in Koordinationskomplexe oder Immobilisierung durch Ausfällung schwerlöslicher Verbindungen) beeinflussen.

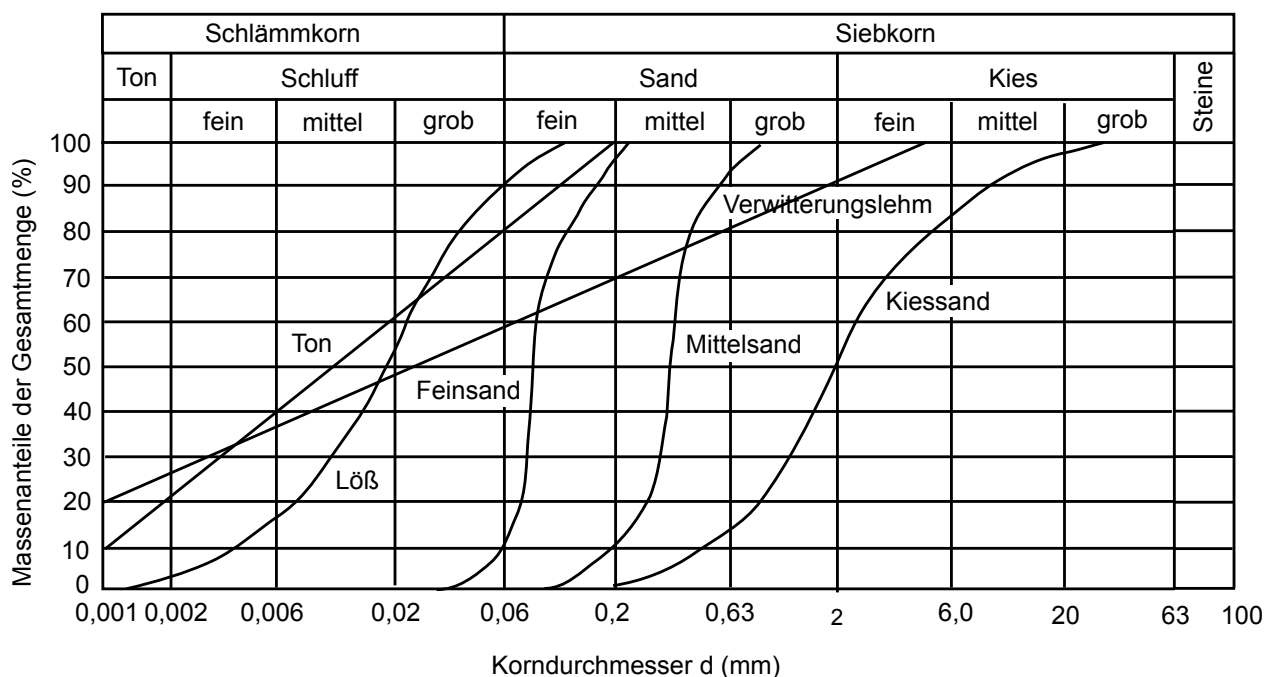
Zusammenfassend liegt der Schwerpunkt der Arbeit auf der Optimierung vorhandener und Entwicklung neuer Methoden und Werkzeuge zur Untersuchung eines potentiellen Standortes zur Endlagerung von HAW in Tongestein insbesondere unter Einbeziehung hoher Salzkonzentrationen. Die Anwendbarkeit der Verfahren soll anhand von Modellton(mineralen) in Wechselwirkung mit gelöstem Europium und Uran gezeigt werden. An zentraler Stelle dieser Arbeit steht, neben der Anpassung vorhandener und dem Austesten neuer Methoden auf deren Eignung, vorallem die Weiterentwicklung der MSE.

## 2 Theoretische Grundlagen

### 2.1 Ton

Ton, als eines der möglichen Wirtsgesteine für ein Endlager für hochradioaktive Abfälle, ist in der Literatur nicht einheitlich definiert. Allgemein versteht man unter Ton ein bereits im Altertum bekanntes, feinkörniges, klastisches Sediment (Lockergestein), das zu den bindigen Böden gehört.<sup>[19]</sup> Tonböden bestehen überwiegend aus Tonmineralien sowie zusätzlich aus Quarz, anderen Phyllosilicaten wie z. B. Glimmer, Feldspat sowie Carbonat-Mineralien wie z. B. Kalkspat.<sup>[19]</sup>

Die DIN 4022 (seit 2002 durch die Normen EN ISO 14688, EN ISO 14689-1 und EN ISO 22475-1 abgelöst) klassifiziert Ton mit Korngrößen kleiner als 0,2 mm (s. Abb. 5)<sup>[19]</sup> während nach der Korngrößen-Skala für klastische Gesteine von Udden und Wentworth jedoch Korngrößen kleiner als 4 mm angegeben werden.<sup>[20]</sup>



**Abb. 5** Kornverteilung als Siebliendiagramm nach DIN 4022 und Zuordnung verschiedenen Bodenarten. Abgeändert nach Sascha Pöschl.<sup>[21]</sup>

Andere Definitionen betonen die Plastizität bei entsprechendem Wassergehalt und die Aushärtung eines Tons beim Trocknen: Die Begriff Ton bezeichnet den natürlich vorkommenden Stoff, der sich hauptsächlich aus feinkörnigen Mineralien zusammensetzt und allgemein bei einem angemessenen Wassergehalt plastisch ist sowie beim Trocknen oder Brennen aushärtet. Obwohl Ton üblicherwei-

se Schichtsilikate<sup>2</sup> enthält, kann er auch andere Stoffe enthalten, welche Plastizität vermitteln und ebenfalls aushärten. Zudem können organische Materie und Stoffe, die keine Plastizität besitzen begleitende Tonbestandteile darstellen.<sup>[24]</sup>

Eindeutiger und enger definiert ist der Begriff des Tonminerals, welcher Schichtsilikate und andere Mineralien, die dem Ton seine Plastizität und das beschriebene Aushärten erlauben, umfassen.<sup>[24]</sup> Tonminerale bestehen überwiegend aus Phyllosilicaten (Blatt- oder Schichtsilikate), in einigen Fällen jedoch auch aus Bandsilikaten.<sup>[25]</sup>

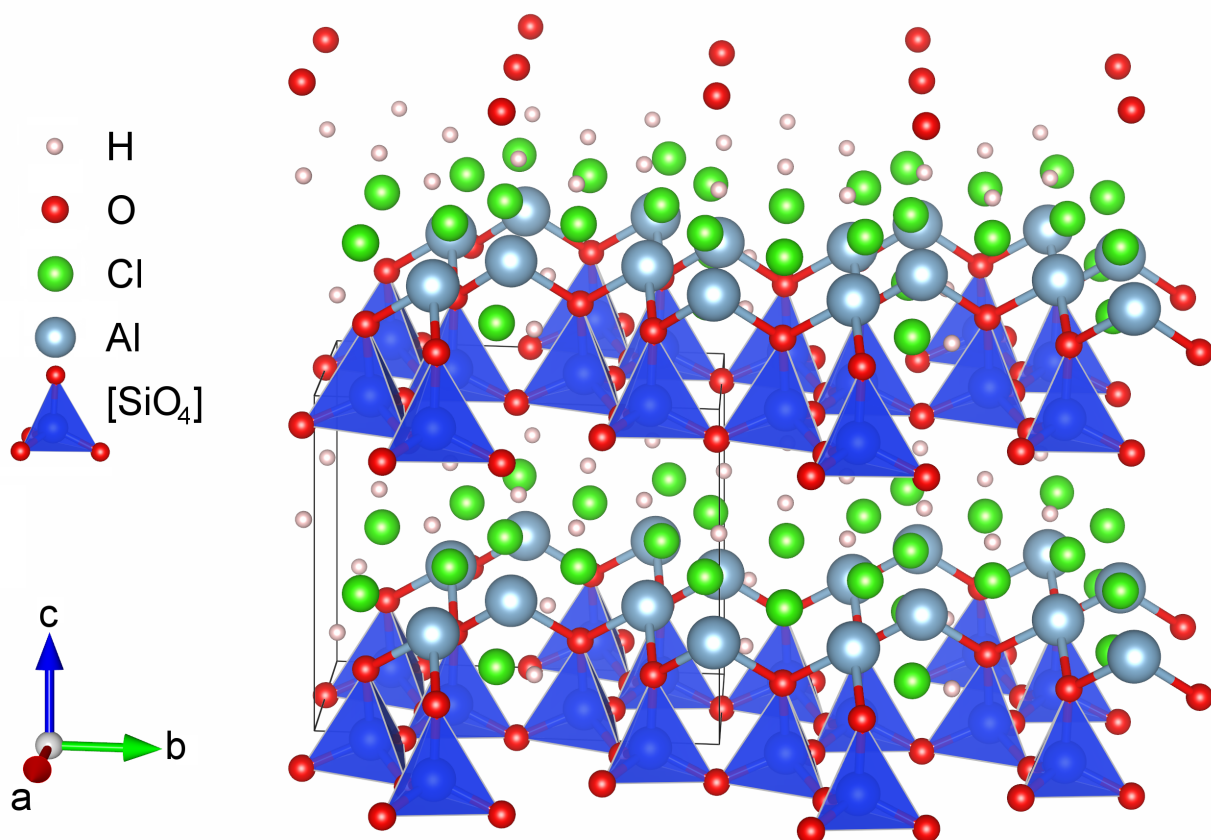
Als Prototyp für natürliche Tonminerale gilt Kaolinit. Die Klassifizierung als Schichtsilikat leitet sich von der strukturbestimmenden Bildungseinheit der  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder ab, die über Ecken zu zweidimensional ausgedehnten Schichten von Silikaten verbunden sind. Die terminalen Sauerstoffatome dieser Schichten sind mit Kationen verbunden, die ihrerseits oktaedrisch von Sauerstoff koordiniert sind. Bei diesen Kationen handelt es sich hauptsächlich um  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  oder  $\text{Fe}^{2+}$ . Die Kation-Sauerstoffoktaeder sind ihrerseits kantenverknüpft, sodass diese ebenfalls Schichten ausbilden. Diese beiden Schichten, Silikattetraeder einerseits und Kationoktaeder andererseits sind die Struktur motive der Tonminerale.<sup>[22]</sup>

Tonminerale, welche aus Sequenzen von jeweils einer Tetraeder und einer Oktaederschicht bestehen, werden als Zweischicht-Tonminerale bezeichnet. Der jeweilige Abstand zwischen den Tetraederschichten wird als Basisabstand bezeichnet und beträgt im Fall der Zweischicht-Tonminerale 7 Å, weshalb für diese auch der Name 7 Å-Mineralien verwendet wird. Zu ihnen gehört Kaolinit.<sup>[25]</sup> Durch die Schichtung Tetraeder-Oktaeder-Tetraederschicht zeichnen u. a. Illit, Smektit, Glaukonit und Vermiculit, die Dreischicht-Tonminerale bzw. 10 Å-Mineralien aus. Zwischen den Dreischicht-Verbänden kann eine weitere eigenständige Oktaederschicht eingelagert werden, sodass Vierschicht- oder 14 Å-Tonminerale wie z. B. Chlorite entstehen. Die Eigenschaft, dass sich unter Aufweitung der Schichtabstände zwischen die Schichtpakete Wassermoleküle oder andere Substanzen einlagern können, kennzeichnet die Wechsellagerungs-Mineralien wie beispielsweise Smektit und wird im Fall der Einlagerung von Wassermolekülen als Quellung bezeichnet. Hierbei vergrößert sich das Volumen des Tons während der Aufnahme von Wasser. Der Prozess der Wassereinlagerung ist reversibel. Die Anordnung zu Schichtpaketen und die daraus resultierende Blättchenstruktur erklärt auch die leichte Verschiebbarkeit der einzelnen Schichten gegeneinander und begründet die für viele Tonminerale charakteristische vollkommene Spaltbarkeit.<sup>[25]</sup>

---

<sup>2</sup>Schichtsilikate werden auch als Phyllosilikate (altgr. *phýllon* „Blatt“) bezeichnet. Sie bestehen aus  $[\text{SiO}_4]$ -Tetraedern, die jeweils untereinander über drei Ecken zu Schichten verknüpft sind. Die freien Enden der Tetraeder können in unterschiedlicher Abfolge auf jeweils eine der beiden Seiten der Schicht zeigen, sodass sich für die Schichtsilikate eine sehr große strukturelle Vielfalt ergibt.<sup>[22,23]</sup>

Da die Zahl der terminalen Sauerstoffatome aus der Silikatschicht nicht für alle Sauerstoffatome der Oktaederschicht ausreicht, werden die übrigen Ecken der Oktaeder von zusätzlich in die Struktur eingebauten Hydroxidionen  $\text{OH}^-$  aufgefüllt.<sup>[22]</sup> Wird eine Oktaederschicht nur auf einer Seite mit einer Silikattetraeder-Schicht verbunden, so erhält man ein Schichtpaket mit der Abfolge Oktaeder-Tetraeder und somit kationenreiche Schichtsilikate wie z. B. Kaolinit ( $\text{Al}_2(\text{OH})_4[\text{Si}_2\text{O}_5]$ ). In Abb. 6 ist die Kristallstruktur von Kaolinit gezeigt, Prototyp der Tonminerale und einem typischen Vertreter der Zweischicht-Tonminerale. Werden an beiden Seiten der Oktaederschicht Silikattetraeder-Schichten angebunden, so bestehen die Schichtpakete aus der Abfolge Tetraeder-Oktaeder-Tetraeder und sind somit kationenarm wie z. B. Pyrophyllit ( $\text{Al}_2(\text{OH})_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$ ).<sup>[22]</sup>



**Abb. 6** Kristallstruktur von Kaolinit nach Bish<sup>[26]</sup>. Die H-Atome der OH-Gruppen wurden aus Übersichtlichkeitsgründen nicht dargestellt (Gezeichnet mit VESTA).<sup>[27]</sup>

### 2.1.1 Opalinuston

Als Opalinuston wird ein feinkörniges Sedimentgestein bezeichnet, das vor rund 180 Millionen Jahren in einem flachen Meer abgelagert wurde. Nach dieser Ablagerung wurde der Opalinuston immer weiter versenkt und durch die Last der darüber abgelagerten Sedimente allmählich kompaktiert. Die Hauptkonsequenz der Kompaktierung ist die sehr geringe hydraulische Durchlässigkeit, welche eine Schlüsseleigenschaft bezüglich des möglichen Wasserflusses und des Stofftransportes durch den Opalinuston darstellen (vgl. auch Tab. 1 auf S. 7 sowie Tab. 2 auf S. 8).

Der Name des Opalinuston stammt von den häufig darin zu findenden Fossilien der Ammonitenart *Leioceras opalinum* (s. Abb. 7), die als Leitfossil zur geologischen Altersbestimmung von Gesteinsschichten herangezogen werden kann. Die Bezeichnung ist vom opaleszierenden Glanz der Schale aus Aragonit abgeleitet. Opalinuston ist in der Nordschweiz und den angrenzenden Ländern verbreitet. Er besteht zu 40 bis 80% aus Tonmineralien und wird in der Schweiz, stellenweise auch im Tagebau, zur Ziegelherstellung gewonnen.<sup>[13,28,29]</sup> Zehn Prozent der enthaltenen Tonmineralien sind quellfähig.<sup>[29]</sup>



**Abb. 7** Gehäusereste der Ammonitenspezies *Leioceras opalinum* in OPA und als Namensgeber für Opalinuston (Größenreferenz: Bildbreite der Originalaufnahme beträgt 10 cm).<sup>[28]</sup>



### 2.1.2 Porenwasser des Tones und enthaltene Salinität

(Opalinus-) Ton enthält wegen seiner Entstehung aus Sedimenten am Boden eines früheren Meeres vor etwa 180 Millionen Jahren eine bestimmte Menge an Wasser, das sich in den Poren des kompaktierten Gesteins befindet. Das frühe Porenwasser bestand aus dem Meerwasser des überstehenden Meeres, was die Anwesenheit von Chlorid, Bromid und Sulfat in Porenwässern erklärt. Während der Versenkung des Opalinuston-Sedimentes am Boden des Meeres und durch den Druck der darüber befindlichen Ablagerungen erfolgte eine Kompaktierung des Tons unter Austreibung des größten Teils des Porenwassers. Die ursprüngliche Zusammensetzung des Porenwassers wurde durch verschiedene Begleitprozesse dieser Kompaktierung wie z. B. Reaktionen mit anwesenden Mineralien, Abbau organischer Substanzen, Vermischung, Ultrafiltration und Diffusion verändert. Dies erklärt, warum die Salinität des Porenwassers mit der Tiefe variiert. Mit fortschreitender Kompaktierung nahm die Porosität des Tones immer weiter ab bis zu einem Wert von ca. 12 Volumen-% im „fertigen“ Opalinustongestein.<sup>[28,30]</sup>

Das Porenwasser des Opalinustons besitzt einen Gesamtsalzgehalt von fast 22 g/L (abzüglich der Kristallwassergehalte), der sich gemäß Tab. 3 aufgliedert. Das Porenwasser des heutigen Opalinustons besitzt noch etwa ein Drittel des Salzgehaltes des damaligen Meerwassers. Seine Zusammensetzung wird zu einem großen Bruchteil durch chemische Gleichgewichte mit den enthaltenen Tonmineralien und Carbonaten bestimmt.<sup>[28–30]</sup>

Salz	$\beta$ (g/L) <sup>[29]</sup>	$c$ (mmol/L)
NaCl	12,38	211,8
KCl	0,12	1,6
MgCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	3,457	17,00
CaCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	3,793	25,80
SrCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	0,136	0,510
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2,00	14,1
NaHCO <sub>3</sub>	0,04	0,48
$\Sigma$	21,93	271,3

**Tab. 3** Zusammensetzung eines synthetischen Opalinuston-Porenwassers, dessen pH-Wert nach der Zugabe aller Salze mit Salzsäure bzw. Natronlauge auf 7,6 eingestellt wird.<sup>[29]</sup> Die Massenkonzentrationen  $\beta$  wurden der angegebenen Literaturstelle entnommen. Hieraus wurden über die Molmassen  $M$  der jeweiligen Salze die entsprechenden Stoffmengenkonzentrationen  $c$  berechnet. Die letzte Zeile der Tabelle enthält die aufsummierte Massenkonzentration bzw. Stoffmengenkonzentration aller enthaltenen Salze.

Anhand der in Tab. 4 angegebenen Ladungen  $z_i$  und der Stoffmengenkonzentrationen  $c_i$  der einzelnen Ionen  $i$  im synthetischen Opalinuston-Porenwasser lässt sich die Ionenstärke  $I_s$  des Porenwassers wie folgt errechnen:

$$I_s = \frac{1}{2} \cdot \sum z_i^2 \cdot c_i = 0,386 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \approx 0,4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad (1)$$

Das Opalinuston-Porenwasser und die darin gelösten Substanzen sind praktisch immobil.<sup>[28]</sup> Vom Blickpunkt aller möglichen Szenarien, die in einem Endlager nach dem Einlagerbetrieb und der Verschlussphase ablaufen könnten, ist aus chemischer Sicht nur ein Szenario mit Wasserzutritt in das Endlager relevant. Ein Wasserzutritt geht mit der Auflösung und der daraus resultierenden Mobilisierung des Endlagerinventars einher.

Ion $i$	$\beta_i$ (g/L)	$c_i$ (mmol/L)	$z_i$	$I_{s,i}$ (mmol/L)
Na <sup>+</sup>	5,528	240,5	+1	120
K <sup>+</sup>	0,06	1,6	+1	0,805
Mg <sup>2+</sup>	0,4133	17,00	+2	34,0
Cl <sup>-</sup>	10,64	300,1	-1	150
Ca <sup>2+</sup>	1,03	25,8	+2	51,6
Sr <sup>2+</sup>	0,0447	0,51	+2	1,02
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1,35	14,08	-2	28,2
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,03	0,476	-1	0,238
$\Sigma$	19,1	600		386

**Tab. 4** Berechnete Massenkonzentrationen  $\beta_i$  bzw. Stoffmengenkonzentrationen  $c_i$  der einzelnen Ionen  $i$  und deren Ladung  $z_i$  sowie die Einzelbeiträge  $I_{s,i}$  zur Gesamtionenstärke des Opalinuston-Porenwassers.  $\beta_i$  und  $c_i$  berechnet aus den in Tab. 3 aufgelisteten Massenkonzentrationen  $\beta$  der Salze.

Ein großer Teil der von der BGR als untersuchungswürdig klassifizierten Tonsteininformationen innerhalb Deutschlands (s. Abb. 3 auf S. 10) befinden sich als Unterkreidetonlagerstätten im Norden Deutschlands.<sup>[12]</sup> Dortige Tonporenwässer stehen teilweise über das Aquifer in unmittelbarem Kontakt mit den vorhandenen Salzsteininformationen und erreichen hierdurch Salzgehalte von ca. 100 g/L bis zur Salzsättigung bei etwa 320 g/L.<sup>[31]</sup> Neben Natrium- und Chloridionen als Hauptbestandteile sind in den norddeutschen Aquiferen zudem auch die zweiwertigen Erdalkalimetallionen von Magnesium und Calcium zugegen, die aus Polyhalit ( $\text{K}_2\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) und Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ) stammen.<sup>[32]</sup> Aufgrund ihrer zweifachen Ladung treten sie in stärkere Konkurrenz mit

den dreiwertigen Lanthanoiden, dem zweiwertigen Uranyl  $[\text{UO}_2]^{2+}$  und auch mit höherwertigen Actinoiden aus dem Inventar eines potentiellen Endlagers als es die einwertigen Natriumionen aus Steinsalz vermögen. Daher sind Magnesium- und Calciumionen, aber auch andere höherwertige Kationen, vom Blickwinkel der Endlagerrelevanz deutlich höher einzustufen als einwertige Ionen, weshalb die Ionenladung bei der Berechnung der Ionenstärke einer Lösung berücksichtigt wird (vgl. Gl. (1) oberhalb).

### 2.1.3 Natürlich vorkommende Tonorganika und abgeleitete Modellliganden

Je nach Herkunft und Entstehung enthält Ton bzw. dessen Porenwasser einen bestimmten Anteil an charakteristischen organischen Bestandteilen, die zusammenfassend als Tonorganika bezeichnet werden. Tonorganika sind relevant für Kolloidbildung (in dieser Arbeit nicht gezielt untersucht) sowie als Liganden für die Bildung von Metallkomplexen, die sich in ihren Sorptionseigenschaften von den unkomplexierten Metallkationen deutlich unterscheiden können. Auf diese Weise können natürlich vorkommende Tonorganika eine entscheidende Rolle für den Rückhalt von Metallionen in einem möglichen Endlagerszenario spielen.<sup>[33,34]</sup>

Der gesamte Gehalt an organischem Kohlenstoff (TOC) beträgt durchschnittlich 1 m-% für Opalinuston.<sup>[35]</sup> Der größte Anteil ist in den Tonmineralien gebunden enthalten, wovon nur ein kleiner Anteil in gelöster Form im natürlichen Tonporenwasser verfügbar ist.<sup>[13]</sup> Durch sequentielle Extraktion mit 2 M Salzsäure, zweimaliger Extraktion mit entionisiertem Wasser und nachfolgender Verwendung von 0,1 M Natronlauge können in Summe weniger als 0,38% TOC aus OPA (BHE-D0) extrahiert werden.<sup>[36]</sup>

Abgesehen von Fulvin- und Huminstoffen, die strukturell sehr komplex und reich an unterschiedlichen funktionellen Gruppen sind (Abb. 8 zeigt einen Ausschnitt aus einem Strukturvorschlag für Huminsäure), lassen sich auch kleinere Tonorganikmoleküle nachweisen. So können aus OPA z. B. Acetat, aber auch Lactat, Formiat und Propionat extrahiert werden.<sup>[36]</sup> Die Huminsäuren weisen mitunter Eigenschaften auf, die sich in Abhängigkeit der vorherrschenden Bedingungen stark ändern. Es kommt konzentrationsabhängig zur Bildung von Mizellen, pH-Wert-abhängig oder Matrix-abhängig (Calciumionen) zur Ausfällung oder Auflösung oder Änderung der Oberflächenladung. Aus den zuvor genannten Gründen wird daher oftmals bei experimentellen Versuchsreihen auf Modellorganik mit einer einzelnen oder einer geringen Zahl an funktionellen Gruppen zurückgegriffen.

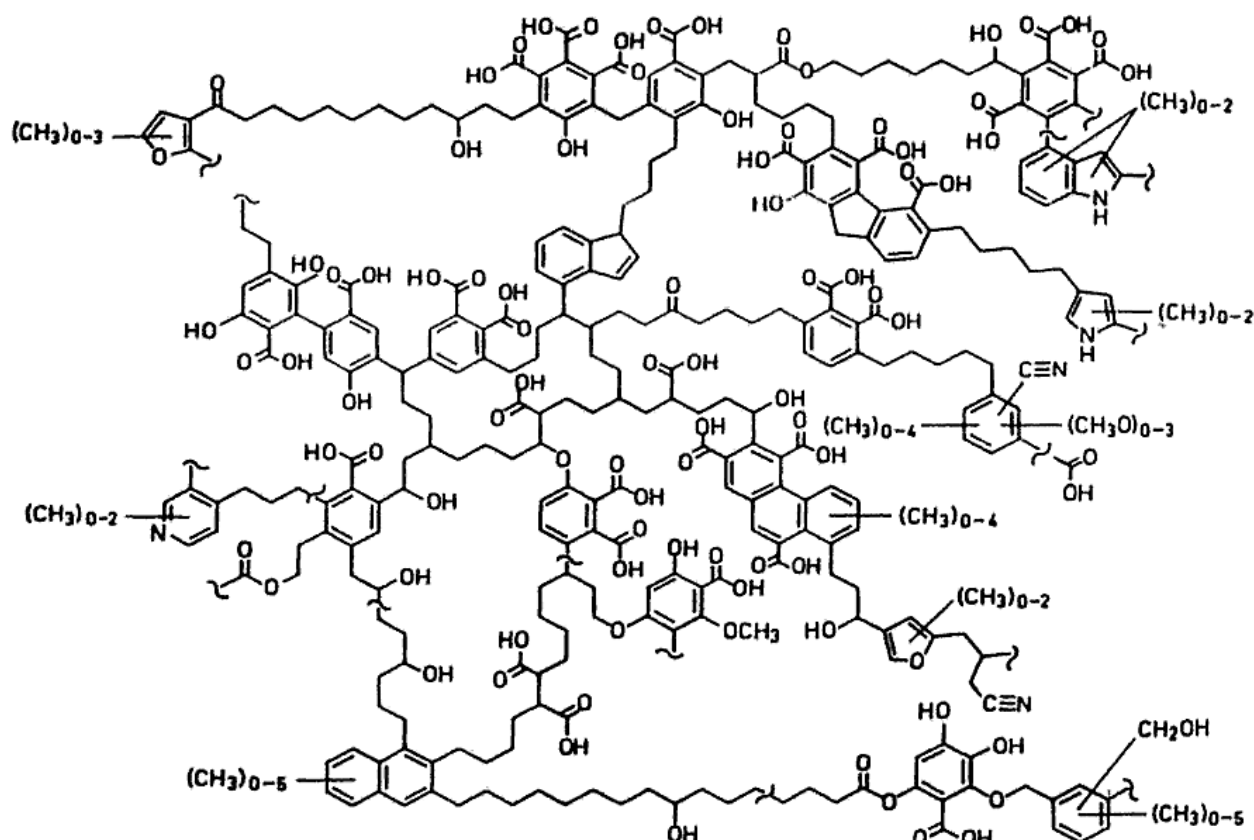


Fig. 12.7 Chemical network structure of humic acids according to Schulten and Schnitzer.<sup>7</sup>  
Reproduced by permission of Springer-Verlag.

Abb. 8 Ausschnitt aus einem Strukturvorschlag der Huminsäure.<sup>[37]</sup>

## 2.2 Komplexbildung

Als Komplexe oder Koordinationsverbindungen werden Moleküle oder Ionen  $ZL_n$  bezeichnet, in denen an ein ungeladenes oder geladenes Zentralatom Z entsprechend seiner Koordinationszahl  $n$  mehrere geladene oder ungeladene, aus einem oder mehreren Atomen bestehende Liganden L angelagert sind. Die Liganden sind häufig auch isoliert existenzfähig. Komplexe, deren Liganden alle gleichartig sind, werden als homoleptisch bezeichnet. Im Fall von unterschiedlichen Liganden heißt der Komplex heteroleptisch.<sup>[38]</sup>

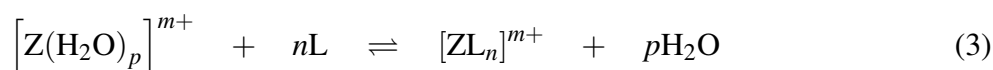
Die Komplexbildung kann als Lewis-Säure-Base-Reaktion verstanden werden: Das Lewis-saure Zentralatom Z reagiert mit den Lewis-basischen Liganden L (Elektronendonatoren) unter Bildung des Komplexes (s. Gl. 2).



Die dabei entstehende Komplexbindung (koordinative Bindung) zwischen Ligand und Zentralatom kann je nach Gegebenheiten mehr heteropolar oder kovalent ausgebildet sein.<sup>[38]</sup> Die Liganden werden nach der Zahl ihrer komplexbildenden Atome mit denen sie an das Zentrum binden als einzähnig, zweizähnig usw. bezeichnet. Bei mehrzähnigen Liganden kommt es bei passendem Biss (ausreichender Abstand zwischen zwei bindenden Atomen) üblicherweise zur Ausbildung von Chelatkomplexen (von griech. chele = Krepsschere) mit mehrgliedrigen Chelatringen. Diese Chelatkomplexe sind gegenüber dem Zentralatom in seiner solvatisierten Form beispielsweise entropisch stabilisiert, da bei der Bindung eines Chelatliganden an das Zentralatom mehrere Solvatmoleküle (z. B. EDTA: Sechs Wassermoleküle) frei werden.<sup>[38]</sup>

Der Oberbegriff Komplexstabilität umfasst sowohl die kinetische als auch die thermodynamische Stabilität von Komplexen. Mit den Gesetzmäßigkeiten der Geschwindigkeit des Zerfalls eines Komplexes  $ZL_n$  in die geladenen oder ungeladenen Komplexbestandteile Z und L, der sowohl in der Gasphase als auch in der flüssigen Phase stattfinden kann, beschäftigt sich das Teilgebiet der kinetischen Komplexstabilität. Auch die Labilität des Zentralatoms hinsichtlich einer Redoxreaktion fällt in dieses Gebiet.

Die Aspekte der thermodynamischen Stabilität werden im Folgenden auf wässrige Lösungen beschränkt, in denen gelöste Metallionen in Abwesenheit anderer Liganden üblicherweise als Aqua-Komplexe  $[Z(H_2O)_p]^{m+}$  hydratisiert vorliegen. Die Koordinationszahl  $p$  hängt sowohl vom Zentralatom selbst als auch von dessen jeweiliger Oxidationsstufe ab. Im Fall von dreiwertigen Ionen der Lanthanoiden und Actinoiden beträgt sie 9. Um die Stabilität eines Komplexes  $ZL_n$  quantitativ auszudrücken, wird die Gleichgewichtskonstante  $K$  der Substitutionsreaktion von Wassermolekülen hydratisierter Metallkationen durch hydratisierte Liganden (Gl. 3) herangezogen.<sup>[38]</sup>



Formuliert man für diese Komplexbildungsreaktion das Massenwirkungsgesetz, so ergibt sich die Komplexbildungskonstante  $K_K$ :

$$K_K = \beta_n = \frac{[ZL_n]^{m+}}{[Z(H_2O)_p]^{m+} \cdot [L]^n} \quad (4)$$

Zur bequemeren Handhabung wird oftmals der logarithmierte  $pK_K$ -Wert angegeben:

$$pK_K = -\log K_K \quad (5)$$

Strenggenommen besitzen Gl.(4) und (5) nur bei unendlicher Verdünnung, also  $V_{\text{Lösung}} \rightarrow \infty$ , und damit bei einer Ionenstärke  $I_s = 0$  Gültigkeit. Aus diesem Grund müsste man eigentlich anstatt der Konzentrationen  $c$  die Aktivitäten  $a = \gamma \cdot c$  mit dem Aktivitätskoeffizienten  $\gamma$  für die Berechnung der Komplexbildungskonstante berücksichtigen.

$K_K$  bzw.  $\beta_n$  kann als Brutto-, Gesamtbildungs- bzw. Gesamtstabilitätskonstante aus den einzelnen Stufenbildungskonstanten  $K_1, K_2 \dots K_n$  eines Komplexes beginnend mit dem Aquaion  $M_{aq}^{m+}$  über die jeweiligen hydratisierten Komplexe  $ML_i^{m+}$  verstanden werden. Demnach setzt sich  $K_K$  gemäß der folgenden Gleichung zusammen:

$$K_K = \beta_n = K_1 \cdot K_2 \cdot \dots \cdot K_n \quad (6)$$

Wegen ihrer zahlenmäßigen Größe werden meist logarithmierte Werte, die  $\lg \beta$ -Werte, in der Literatur angegeben.

### 2.3 Kationenaustauschkapazität

Die Kationenaustauschkapazität (*cation exchange capacity, CEC*) ist ein Maß für die Zahl der austauschbaren Kationen, die z. B. an der Oberfläche eines Ionenaustauschers vorhanden sind und beispielsweise gegen Protonen aber auch andere Kationen ausgetauscht werden können. Sie ist insbesondere für Bodenbestandteile und somit ebenfalls für Tongemische bzw. Tonminerale von Interesse. Ionenaustausch gilt neben Adsorptionsprozessen (s. nächstes Kapitel) als einer der wesentlichen Rückhalte Mechanismen für ausgeschwemmte Radionuklide in einem potentiellen Endlagerszenario. Die Kationenaustauschkapazität  $CEC$  wird definiert als

$$CEC = \sum_{i=1}^k \frac{n_i \cdot z_i}{m} \quad (7)$$

$k$  Zahl der insgesamt sorbierten Arten verschiedener Kationen

$n_i$  Stoffmenge des Kations vom Typ  $i$

$z_i$  Ladungszahl des Kations  $i$

$m$  Masse der verwendeten Probe

und üblicherweise in meq/100 g Adsorbens angegeben. Als ein Äquivalent wird in diesem Zusammenhang ein Mol eines einwertigen (einfach geladenen) Kations verstanden, weshalb auch teilweise mol statt eq verwendet wird. Die Bestimmung der  $CEC$  erfolgt durch vollständigen Austausch der von Natur aus in einer Substanz enthaltenen Kationen, je nach Methode z. B. durch

Verdrängung mit  $K^+$ ,  $Na^+$ , Methylenblau, Co(III)-Hexaminkomplex,  $Ba^{2+}$ , Ag-Thiourea-Komplex oder Cu(II)-Ethylendiamin-Komplex oder Cu(II)-Triethylentetramin. Die Bestimmung kann auch indirekt über einen Austausch der im Ton enthaltenen Kationen mit Lösungen organischer Kationen wie Alkylammonium und die anschließende Bestimmung der Vergrößerung des kristallographischen Schichtabstandes durchgeführt werden.<sup>[39][40][35]</sup> Die *CEC* ist abhängig vom jeweiligen pH-Wert und von der Art des Ions, das die Austauschplätze zu besetzen sucht.<sup>[41]</sup>

Typische Werte für die *CEC* des verwendeten OPA liegen bei der alten Charge (BHE B2 etc.) bei 11 meq / 100 g (4 Proben) und bei der neuen Charge (BLT-12 etc.) im Bereich 12 ... 14 meq / 100 g (7 Proben) und wurden mit Cu(II)-Triethylentetramin bestimmt.<sup>[35]</sup> Literaturwerte der *CEC* von Kaolinit variieren zwischen 1 und 10 meq / 100 g,<sup>[41]</sup> während der Wert für Kaolinit KGa-1b experimentell zu 1,24 meq / 100 g bestimmt wurde.<sup>[42]</sup> In Tabelle 5 sind die *CEC*-Werte verschiedener Tone und Tonminerale zusammengestellt.

Substanz	<i>CEC</i> (meq / 100 g)
Kaolinit	1 ... 10 <sup>[41]</sup>
Kaolinit KGa-1b	1,24 <sup>[42]</sup>
OPA BHE B2	11 <sup>[35]</sup>
OPA BLT-12	12 ... 14 <sup>[35]</sup>
Illit	10 ... 40 <sup>[41]</sup>
Smektit	80 ... 150 <sup>[41]</sup>
Vermiculit	120 ... 150 <sup>[41]</sup>

**Tab. 5** Werte der Kationenaustauschkapazitäten (*CEC*) verschiedener Tone und Tonminerale.

## 2.4 Adsorption, Desorption und Isothermen

Sorption (von lat.: sorbere = schlucken) ist ein Oberbegriff für alle Vorgänge, bei denen ein Stoff durch einen anderen, mit dem er in unmittelbarer Berührung steht, in spezifischer Weise aufgenommen wird. Die sorbierte Substanz wird als Sorbat, die sorbierende als Sorbens oder Sorptionsmittel bezeichnet.<sup>[43]</sup> Ändert sich die Konzentration eines Stoffes A an der Phasengrenze zu einem anderen Stoff B im Gegensatz zur Konzentration im Inneren und ist A weitgehend unlöslich in B, so wird dieser Vorgang als Adsorption bezeichnet<sup>[44]</sup> (von lat.: adsorbere = ansaugen,<sup>[44]</sup> an sich

ziehen<sup>[38]</sup>). Die Desorption kann als die Umkehrung des Vorgangs der Adsorption aufgefasst werden. Üblicherweise besteht im Gleichgewichtszustand ein dynamisches Gleichgewicht, bei dem Adsorption und Desorption in gleichem Ausmaß ablaufen bzw. mit jeweils gleicher Geschwindigkeit.

Je nach Art der Bindung an das Sorptionsmittel, wird der Adsorptionsprozess genauer als Physisorption bezeichnet, wenn nur van der Waalssche Kräfte wirksam sind und als Chemisorption, wenn stärkere Bindungskräfte wirksam sind. Anhand einer Messung der Adsorptionseenthalpie kann daher zwischen den beiden Prozessen unterschieden werden. Während bei der Physisorption die adsorbierten Moleküle an sich erhalten und allenfalls polarisiert werden, kann es bei der Chemisorption zum Zerfall der adsorbierten Moleküle kommen, weshalb in diesem Fall die ausgeprägtere Adsorptionseenthalpie gemessen werden kann.<sup>[45]</sup>

Die Beziehung zwischen der an einem Adsorptionsmittel adsorbierten Menge einer Substanz und ihrer Konzentration (oder ihrem Druck im Falle der Adsorption aus einem Gas anstelle einer Lösung) wird als Adsorptionsisotherme bezeichnet. In der Literatur existieren zahlreiche Modelle für Adsorptionsisothermen, die sich anhand der dem Modell zugrundeliegenden Prozesse und damit auch in der Zahl ihrer Parameter unterscheiden. Die gängigsten Adsorptionsisothermen sind neben der linearen Henry-Isotherme

$$q = K_H \cdot c_{eq} \quad (8)$$

$q$  Beladung  $q$  des Sorptionsmittels mit Adsorbat

$K_H$  Henry-Koeffizient

$c_{eq}$  Gleichgewichtskonzentration des zu sorbierenden Stoffes in der Lösung bzw. Gasphase

die Freundlich-Adsorptionsisotherme,

$$q = K_F \cdot c_{eq}^{\frac{1}{n}}, \quad (9)$$



$K_F$  Freundlich-Koeffizient

$n$  Freundlich-Exponent

die Langmuir-Adsorptionsisotherme,

$$q = \frac{K_{Lm} \cdot c_{eq}}{1 + K_{Lm} \cdot c_{eq}} \quad (10)$$

$K_{Lm}$  Langmuir-Koeffizient.

sowie die Temkin-Adsorptionsisotherme

$$q = \frac{R \cdot T}{b_T} \cdot \ln(A_T \cdot c_{eq}) \quad (11)$$

$R$  Allgemeine Gaskonstante

$T$  Temperatur in Kelvin

$b_T$  Temkin-Koeffizient

$A_T$  Temkin-Isothermen-Gleichgewichtsbindungskonstante

Während sich die Henry-Isotherme Gl. (8) durch ihre mathematische Einfachheit auszeichnet, kann sie meist nur im Bereich sehr geringer Konzentrationen angewendet werden, wo der Verlauf der Adsorptionsisotherme oftmals linear ist oder in guter Näherung durch eine Gerade beschrieben werden kann. Bei zunehmender Gleichgewichtskonzentration des Sorbats nimmt die Sorptionskapazität des Adsorbers wegen Wechselwirkungen auf der Adsorberoberfläche ab, was im Modell der Freundlich-Isotherme Gl. (9) berücksichtigt wird. Das Langmuir'sche Adsorptionsmodell Gl. (10) hingegen behandelt alle Oberflächenadsorptionsplätze als gleichwertig und erlaubt, im Gegensatz zur Freundlich-Isotherme, nur die Adsorption einer Monolage auf der Oberfläche und schließt Wechselwirkungen auf der Oberfläche benachbart sorbierter Moleküle explizit aus.<sup>[45]</sup>

Die Wechselwirkung zwischen Adsorptionsmittel und Adsorbat wird bei der Temkin-Isotherme Gl. (11) berücksichtigt, indem die Adsorptionswärme im Modell linear mit der steigenden Belegung der Oberfläche abnimmt.<sup>[46]</sup> Der Verlauf der Isothermen nach Freundlich, Langmuir und Temkin ist zum direkten Vergleich in Abb. 9 gezeigt. Die BET-Isotherme Gl. (12) stellt eine Weiterentwicklung der Langmuir-Isotherme dar und erlaubt auch Adsorption in mehreren Lagen, was insbesondere bei höheren Sorbatkonzentrationen stattfindet und daher in diesen Bereichen eine bessere Anpassung erlaubt. Sie wurde nach den Anfangsbuchstaben von Brunauer, Emmett und Teller benannt.<sup>[47]</sup>

$$q = \frac{K_{BET} \cdot q_{max} \cdot c_{eq}}{(c_{sat} - c_{eq}) \cdot \left(1 + \frac{(K_{BET} - 1) \cdot c_{eq}}{c_{sat}}\right)} \quad (12)$$

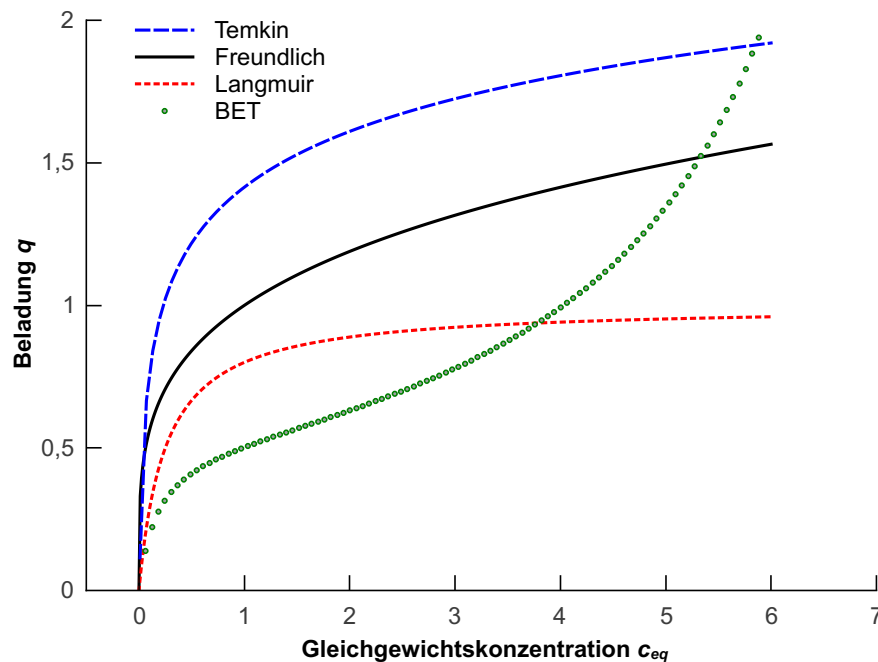
$K_{BET}$  BET-Koeffizient

$q_{max}$  Höchstmögliche Sorbatkonzentration in einer Oberflächenschicht des Adsorbermaterials

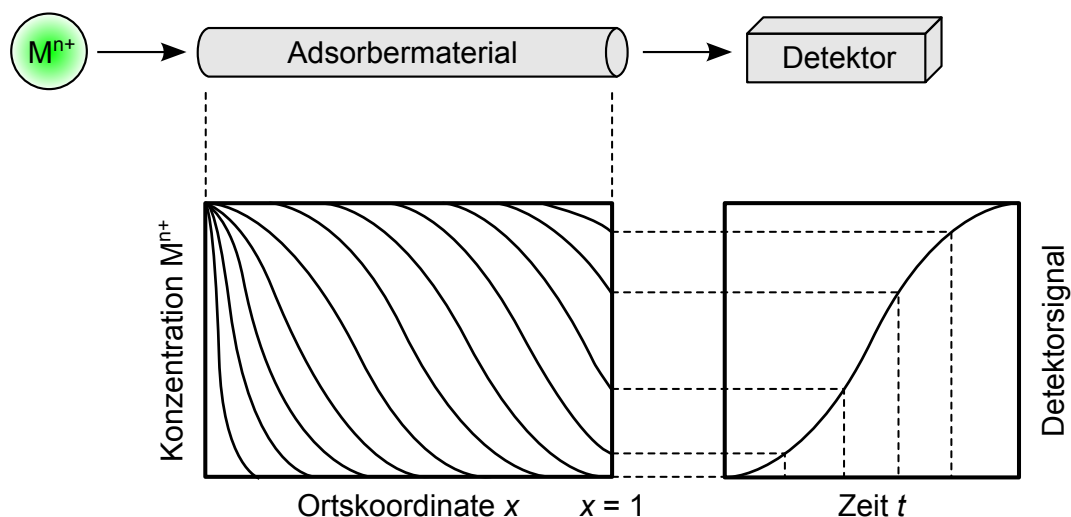
$c_{sat}$  Sättigungskonzentration des zu sorbierenden Stoffes

Ein anschauliches Beispiel für die Bedeutung von Adsorptionsprozessen im Rahmen eines möglichen Endlagerszenarios zeigt Abb. 10: Ein Adsorbermaterial wird von einem advektiven Strom mit konstanter Konzentration eines Metalls  $M^{z+}$  angeströmt. Der Strom durchfließt das Adsorberbett und das Metall wird sukzessive aus der Lösung adsorbiert.

Die linke Kurve von Abb. 10 zeigt den direkten Zusammenhang zwischen der Konzentration des Metallkations als Funktion der Position  $x$  im Adsorberbett. Der Verlauf dieser Konzentrationsprofile zu verschiedenen Zeitpunkten ist durch die von links nach rechts nach fortschreitender Zeit gestaffelten Konzentrationsprofile dargestellt. Es ist erkennbar, dass zunächst am Ausgang des Adsorbers (Ortskoordinate  $x = 1$ ) kein Metall ankommt, da die gesamte Menge des Metallkations adsorbiert wird und dessen Konzentration noch innerhalb des Adsorbers auf Null abfällt. Mit fortschreitender Dauer der Advektion schreitet die Konzentrationsfront bei gegebener Adsorptionskapazität des Adsorbers allmählich weiter nach rechts und es kommt zum Durchbruch des Metallkations, das schließlich am Adsorberausgang detektiert werden kann. Die am Ausgang detektierte Metallkonzentration steigt nun mit der Zeit (rechte Kurve in Abb. 10) an bis die Konzentration am Ausgang des Adsorbers mit der einströmenden Konzentration identisch ist und der Durchbruch des Metallkations vollständig ist. Diese Art von Kurve wird daher auch als Durchbruchskurve bezeichnet.



**Abb. 9** Adsorptionsisothermen (Beladung  $q$  als Funktion der Gleichgewichtskonzentration  $c_{eq}$ ) nach Freundlich  $q = 1,1 \cdot c_{eq}^{(1/4)}$  (durchgezogene Linie), Temkin  $q = 0,65 \cdot \log(150) + 0,65 \cdot \log(c_{eq})$  (gestrichelte Linie), Langmuir  $q = \frac{4 \cdot c_{eq}}{1 + 4 \cdot c_{eq}}$  (punktirierte Linie) und BET  $q = \frac{40 \cdot 0,5 \cdot c_{eq}}{(7,9 - c_{eq}) \cdot (1 + \frac{(40-1) \cdot c_{eq}}{7,9})}$  (Punkte).



**Abb. 10** Zusammenhang zwischen Konzentrationsprofilen als Funktion der Ortskoordinate  $x$  (links) zu verschiedenen Zeitpunkten und Messsignal eines Detektors am Ausgang der Adsorbentssäule ( $x = 1$ ) als Funktion der Zeit  $t$  (rechts) bei Advektion des Adsorbents mit einer gleichbleibenden Konzentration eines Metallkations  $M^{z+}$ . Die Konzentrationsprofile zu verschiedenen Zeitpunkten (gestaffelt von links nach rechts nach fortschreitender Zeit) korrespondieren mit der am Ausgang des Adsorbents mittels des Detektors ab dem Zeitpunkt des Durchbruchs messbaren Konzentration (dargestellt durch die gestrichelten horizontalen Linien). Abgeändert nach Siwailly<sup>[48]</sup>.

## 2.5 Verteilungskoeffizient und Rückhaltekoeffizient

Eine zentrale Rolle für die Beurteilung der Rückhalteeigenschaften und damit für den Langzeitsicherheitsnachweis (*safety case*) eines potentiellen Endlagerstandortes nimmt der Verteilungskoeffizient  $K_d$  eines endlagerrelevanten Metalls am Ton ein. Er ist definiert als das Verhältnis der Masse des am Ton sorbierten Metalls zu der frei in Lösung befindlichen Masse normiert auf die im Experiment eingewogene Masse des Tons und das Volumen der überstehenden Lösung:

$$K_d = \frac{m(\text{Metall})_{\text{sorbiert}} \cdot V(\text{Lösung})}{m(\text{Metall})_{\text{gelöst}} \cdot m(\text{Ton})} \quad (13)$$

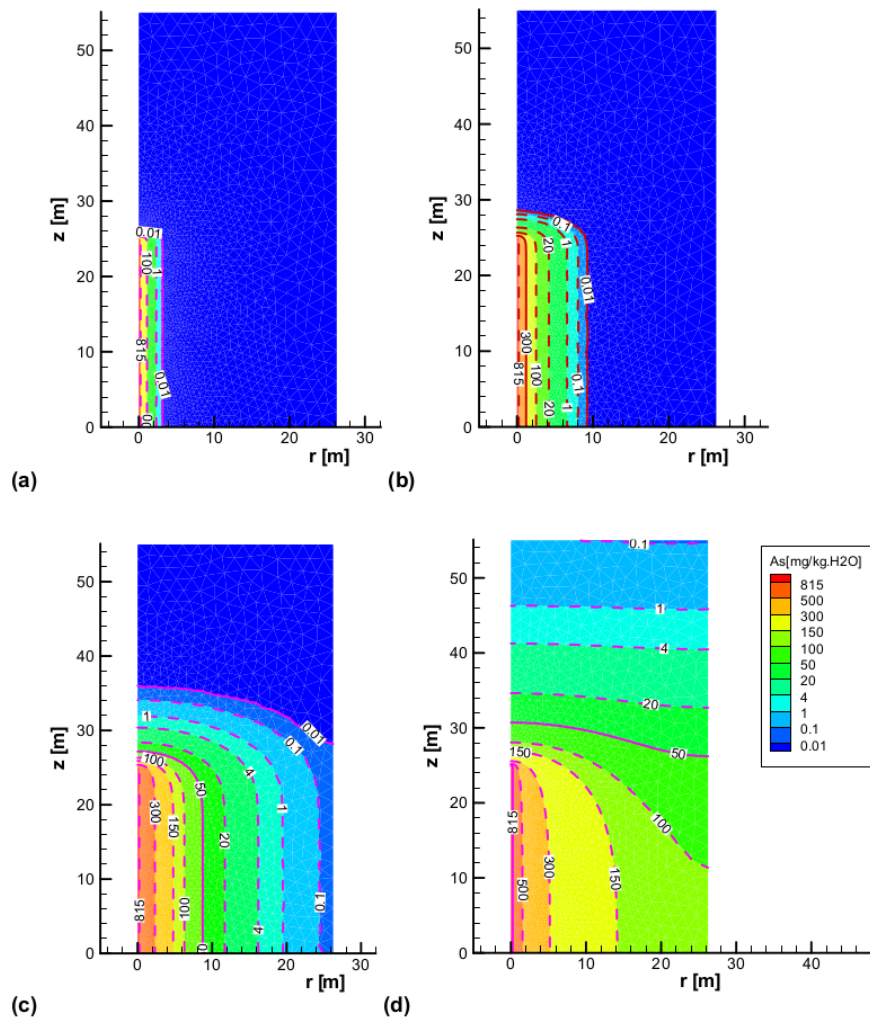
Der  $K_d$ -Wert bildet damit die Grundlage für eine geochemische Modellierung, welche Bereiche in der Größenordnung mehrerer Hunderttausend bis zu einer Million Jahre überdecken muss, die das Endlagerinventar benötigt, um durch radioaktiven Zerfall auf das Niveau der natürlichen Radioaktivität abzuklingen.

Abb. 11 zeigt exemplarisch, wozu experimentell erhaltene  $K_d$ -Werte in modellgestützten mathematischen Simulationen genutzt werden. Hierauf fußen anschließend Vorhersagen, die in Bezug auf die Ausbreitung von Schadstoffen in einem möglichen Endlagerszenario herangezogen werden.

Strenggenommen ist die Verwendung der  $K_d$ -Werte nur beim ausschließlichen Vorliegen von reinen Verteilungsprozessen des Analyten zwischen zwei Phasen gerechtfertigt. Sind jedoch noch andere Prozesse an der Rückhaltung eines endlagerrelevanten Metalls beteiligt wie z. B. Ausfällung, Eigenkolloidbildung bzw. Adsorption oder Einschluss in Fremdkolloiden, ist die Verwendung von  $K_d$ -Werten unzulässig und zur Unterscheidung der berücksichtigten Prozesse wird in solchen Fällen der Rückhaltekoeffizient  $K_r$  verwendet.

## 2.6 Bor und Borate

Bor existiert wegen seiner großen Affinität zu Sauerstoff in der Natur nur in Form von Borsäure  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (bzw.  $\text{B}(\text{OH})_3$  als alternative Schreibweise) oder als deren Salze, den Boraten (allgemeine Formel  $\text{H}_{n-2}\text{B}_n\text{O}_{2n-1}$ ) oder in Form von Borosilikaten. Das Bor wurde 1808 von Louis-Joseph Gay-Lussac und Louis Jacques Thenard in Frankreich und unabhängig zur gleichen Zeit von Sir Humphrey Davy in England als Produkt der Reduktion von Borsäure mit elementarem Kalium dargestellt. Die englische Bezeichnung *boron* für Bor deutet auf die Gewinnung aus dem Mineral Borax  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  hin, das bereits in der Antike bekannt war, sowie auf die chemische Ähnlichkeit des Bors mit Kohlenstoff (engl. *carbon*).<sup>[38]</sup>



**Fig. 5** As concentration profile after (a) 1000, (b) 10 000, (c) 100 000 and (d) 1000 000 years

**Abb. 11** Modellierung der Ausbreitung eines Arsen-Konzentrationsprofils nach (a) 1000, (b) 10.000, (c) 100.000 und (d) 1.000.000 Jahren. <sup>[49]</sup>

Bei den Boraten sind zwei verschiedene Struktur motive bestimmend. So sind Borate aus planaren  $(\text{BO}_3)^{3-}$ - und tetraedrischen  $(\text{BO}_4)^{5-}$ -Gruppen aufgebaut, die entweder einzeln isoliert oder über Ecken verknüpft vorliegen können, was die große Strukturvielfalt der Borate erklärt. So können Borate als Insel-, Ketten-, Schicht- oder Raumnetzstrukturen vorliegen und werden je nach Zahl der verbundenen Borat-Gruppen in die Klassen der Monoborate, Oligoborate oder Polyborate unterteilt. <sup>[38]</sup>

Bor ist aus verschiedenen Gründen im Rahmen des Langzeitsicherheitsnachweises für ein Endlager für hochradioaktive Abfälle relevant: In dem Kühlwasser von Druckwasser-Kernreaktoren gelöste Borsäure wird zur Kontrolle der Kettenreaktion genutzt. Der Gehalt an Borsäure im Primärkreislauf wird im Normalbetrieb lediglich zur längerfristigen Einflussnahme auf die Kettenreaktion der Kernspaltung genutzt. Eine Borsäurezugabe (sog. Borierung) kann jedoch auch im Bedarfsfall zur Schnellabschaltung des Reaktors genutzt werden.<sup>[38,50]</sup>

Das in natürlichem Bor zu 19,9% enthaltene  $^{10}\text{B}$  besitzt einen vergleichsweise großen Absorptions-Wirkungsquerschnitt für thermische Neutronen. Der Neutroneneinfang (Kernreaktion) entzieht der Kettenreaktion die Kettenüberträger und stoppt sie somit. Sie läuft nach folgender Gleichung ab:<sup>[38,50]</sup>

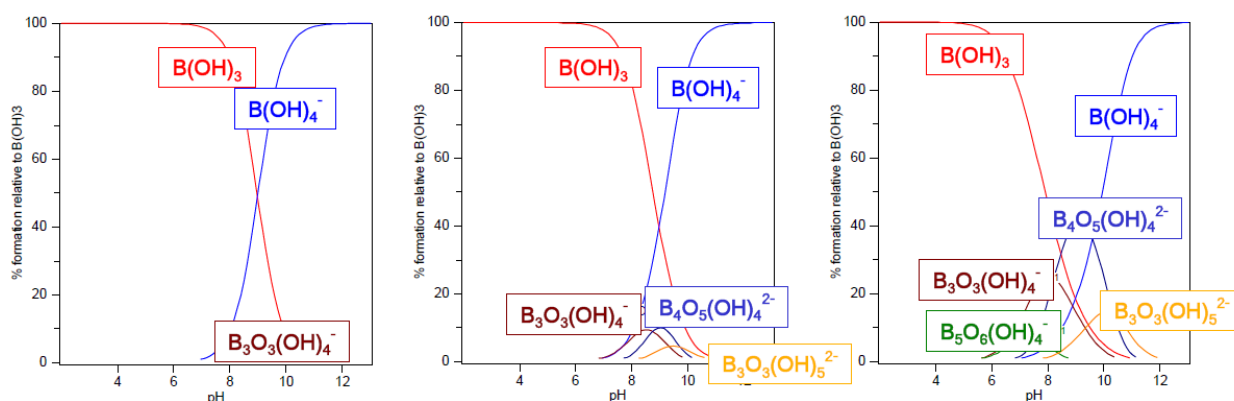


Aus dem gleichen Grund wird Bor (neben Cadmium) auch für die Regelstäbe bzw. Steuerelemente in Druck- und Siedewasserreaktoren eingesetzt.<sup>[50]</sup> Außerdem werden hochradioaktive Abfälle während des Verglasungsprozesses in eine Glasmatrix aus beständigem Borosilikat-Glas eingebettet und derart sowie mit einer zusätzlichen Hülle aus Edelstahl in das Endlager eingebracht.

Außerdem sind Borate auch in signifikanten Mengen in geologischen Formationen enthalten, die für ein Endlager in Frage kommen. Dies ist insbesondere der Fall für Standorte in salzhaltigen Gebieten in Norddeutschland.<sup>[51]</sup> Zusammenfassend ist davon auszugehen, dass die in einem HAW-Endlager entweder mit dem Abfall eingebrachten Mengen oder im Wirtsgestein verfügbare Gehalte an Bor nicht vernachlässigbar klein sind.

Erste Untersuchungen zu Polyboraten wurden 1957 von Ingri *et al.* veröffentlicht. Die Untersuchungen wurden zunächst in 3 M Natriumperchloratlösung durchgeführt,<sup>[52]</sup> und später auch auf niedrigere Konzentrationen des Hintergrundelektrolyten (bis auf 0,1 M  $\text{NaClO}_4$ ) erweitert.<sup>[53,54]</sup> Die Speziesverteilung von Borsäure als Funktion des pH-Wertes bei einer Ionenstärke von 0,1 M (mit Natriumperchlorat eingestellt) und einer Borsäurekonzentration von  $c(\text{B}(\text{OH})_3) = 0,4 \text{ M}$  wurden 1964 von Anderson *et al.* veröffentlicht. Zur Bestimmung der Speziation wurde die Temperatursprunggeschwindigkeitsmethode verwendet.<sup>[55]</sup> Ishihara *et al.* gehen, wie auch früher schon Ingri *et al.*, davon aus, dass Monomere-Boratspezies nur bei niedrigeren Borkonzentrationen unterhalb von 25 mM allein vorkommen. Bei höheren Konzentrationen und bei höheren pH-Werten herrschen hingegen polymere Spezies vor.<sup>[56]</sup> Neben IR- und Raman-Spektroskopie<sup>[57,58]</sup> wurde zudem die Kernresonanzspektroskopie ( $^{11}\text{B}$  NMR)<sup>[59–61]</sup> zur Untersuchung der Speziesverteilung der Borate in Lösung eingesetzt.

Die große Zahl möglicher parallel nebeneinander existenzfähiger Polyboratspezies mit teilweise sehr ähnlichen oder identischen Spektren in den zuvor genannten spektroskopischen Methoden macht die verlässliche Ermittlung der Speziesverteilung extrem schwierig. Abb.12 zeigt die wahrscheinliche Verteilung der Boratspezies bei verschiedenen Borsäurekonzentrationen als Funktion des pH-Wertes. Mit steigender Konzentration an gelöster Borsäure nimmt die Zahl der koexistierenden Spezies deutlich zu. Im basischen Milieu ist die hohe Anzahl der vorliegenden Boratspezies klar zu erkennen. Das Maximum der parallel nebeneinander vorliegenden Boratspezies liegt bei einer gelösten Konzentration an Borsäure von 0,4 M und etwa bei pH 8,5 bis 9 vor.



**Abb. 12** Speziesverteilung von Borsäure bei verschiedenen Borsäurekonzentrationen ( $c(B(OH)_3)$  = links: 25 mM, mitte: 0,09 M, rechts: 0,4 M). [52–54,62]

Wegen der besonders guten Eignung der NMR-Spektroskopie beinhaltet ein Arbeitspaket des Projektes Untersuchungen mittels Bor-NMR-Spektroskopie, weshalb im folgenden Kapitel zunächst auf NMR als Messtechnik sowie Bor als untersuchtem Kern eingegangen wird.





### 3 Messprinzipien und jeweiliger Stand der Technik

#### 3.1 Kernspinresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie)

##### 3.1.1 Allgemeine Funktionsweise

Kernspinresonanzspektroskopie (englisch *nuclear magnetic resonance*, *NMR*) stellt eine spektroskopische Methode zur Untersuchung der elektronischen Umgebung von Atomen und deren jeweiliger Wechselwirkung mit benachbarten Atomen dar. Die Aussage über Atome und deren Nachbarschaft erlaubt somit auf die Aufklärung unbekannter Strukturen. Im engeren Sinn handelt es sich um eine Absorptionsmessung elektromagnetischer Strahlung im Radiofrequenzbereich von etwa 4 bis 900 MHz.<sup>[63]</sup>

Der physikalisch zu Grunde liegende Prozess ist die magnetische Kernresonanz. Die Probe befindet sich in einem starken und konstanten, externen Magnetfeld. Dieses Magnetfeld führt zu einer Aufspaltung der Energieniveaus  $\Delta E$  der Atomkerne. Durch Einstrahlung eines Radiofrequenzpulses kann nun ein geringer Bruchteil der Kerne zum Übergang vom niedrigeren in das höhere Energieniveau angeregt werden. Bei deren anschließender Relaxation in den Grundzustand wird wiederum elektromagnetischer Strahlung im Radiofrequenzbereich emittiert. Dies entspricht einer klassischen Sichtweise absorptionsspektroskopischer Verfahren (Anregung in energetisch höheren Zustand und anschließende Relaxation unter Messung der absorbierten Energie). Die ausgesendete Strahlung wird detektiert und kann entsprechend ausgewertet werden.

Der quantenmechanische Ansatz zur Beschreibung der NMR-Spektroskopie geht vom Spin der Atomkerne aus. Modellhaft kann dies als Rotation der Kerne um ihre eigene Achse verstanden werden. Kerne mit einem Spin besitzen demnach einen bestimmten Eigendrehimpuls  $p$ . Die im Experiment beobachtbare Komponente dieses Drehimpulses ist gemäß der Quantenmechanik stets ein ganz- oder halbzahliges Vielfaches des reduzierten Planckschen Wirkungsquantums  $\hbar$ . Es gilt

$$p = \frac{h}{2\pi} \cdot \sqrt{I \cdot (I + 1)} \quad (15)$$

$$= \hbar \cdot \sqrt{I \cdot (I + 1)}. \quad (16)$$

Hierbei ist  $I$  die (Kern-)Spinquantenzahl

$$I = \frac{1}{2} \cdot n; \quad n \in \mathbb{N}_0 \quad . \quad (17)$$

Für die NMR-spektroskopische Untersuchung sind nur Isotope zugänglich, deren Kerne sich um ihre eigene Achse drehen, die also eine Spinquantenzahl  $I > 0$  haben. Dies trifft für Isotope zu, die bei einer geraden Massenzahl eine ungerade Kernladung besitzen oder eine ungerade Massenzahl (die Kernladung ist in diesem Fall irrelevant). Kerne mit  $I = 0$  können nicht detektiert werden. Dies trifft für alle Isotope mit gerader Massenzahl bei ebenfalls gerader Kernladung zu. Alle Kerne, deren Spinquantenzahl größer Null ist, besitzen ein magnetisches Moment  $\vec{\mu}$ . Der gesamte Kern kann demnach als Elementarmagnet angesehen werden.

Die (unter Vernachlässigung des schwachen Erdmagnetfeldes) statistisch verteilten magnetischen Momente  $\vec{\mu}$  aller NMR-aktiven Kerne werden durch das externe Magnetfeld entlang dessen Feldlinien ausgerichtet. Hierbei kommt es zu einer Kreiselbewegung (Präzession) der magnetischen Momente, die nach dem irischen Physiker Joseph Larmor als Larmorpräzession bezeichnet wird. Die präzedierenden magnetischen Momente orientieren sich nun parallel bzw. antiparallel, kreiseln also entweder nach Norden oder nach Süden ausgerichtet, bezogen auf die Orientierung des externen Magnetfeldes. Diese möglichen Orientierungen entsprechen den beiden unterschiedlichen einnehmbaren Energieniveaus der Kerne und unterscheiden sich in ihrer Energie um den Betrag  $\Delta E$ , der proportional zur Stärke des externen Magnetfeldes  $B_0$  und zum gyromagnetischen Verhältnis  $\gamma_g$  des beobachteten Kerns ist:

$$\Delta E = \hbar \cdot \gamma_g \cdot B_0 \quad (18)$$

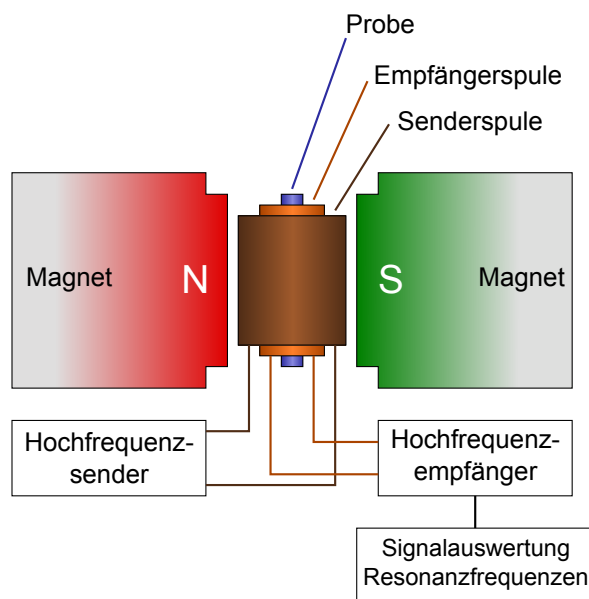
$$= \hbar \cdot \omega_0 \quad (19)$$

Das gyromagnetischen Verhältnis  $\gamma_g$  ist die Proportionalitätskonstante für den Zusammenhang des magnetischen Momentes  $\vec{\mu}$  mit dem Drehimpuls  $p$  und ist eine unveränderbare Eigenschaft eines Isotops. Kerne mit hoher natürlicher Häufigkeit und hohem gyromagnetischen Verhältnis (z. B.  $^1\text{H}$  und  $^{19}\text{F}$ ) lassen sich besonders empfindlich detektieren.

Die Frequenz, mit deren Einstrahlung die ausgerichteten magnetischen Momente in Präzession versetzt werden können (Resonanzfall), wird als Larmorfrequenz  $\omega_0$  bezeichnet (s. Gl. 19). Die Larmorfrequenzen verschiedener Atome eines Isotops in einem Molekül hängen von deren elektronischer Umgebung, also auch den lokalen Magnetfeldern, ab und unterscheiden sich daher. Diese unterschiedlichen Larmorfrequenzen erlauben überhaupt erst die Nutzung der Methode zur Strukturaufklärung.<sup>[63]</sup>

Abb. 13 zeigt schematisch den apparativen Aufbau eines NMR-Spektrometers. Die flüssige Probe befindet sich im homogenen Magnetfeld und ist von einer Spule zur Induktion eines hochfrequen-

ten elektromagnetischen Wechselfeldes umgeben, das senkrecht zu den Feldlinien des Magneten eingestrahlt wird. Bei den veralteten *continuous wave*- oder dem *continuous field*-Verfahren wurden entweder die Feldstärke des externen Magnetfeldes oder die Frequenz des eingestrahlten Magnetfeldes jeweils bis zum Erreichen des Resonanzfalls variiert. Im Resonanzfall absorbiert die Probe Anregungsenergie aus dem magnetischen Wechselfeld, was früher die eigentliche Messgröße (Stromfluss) darstellte.



**Abb. 13** Schematischer Aufbau eines NMR-Spektrometers<sup>[64]</sup>

Heutige Geräte senden kurze Pulse von Radiowellen durch die Probe. Jeder Puls regt ein bestimmtes Frequenzband an. Als Antwort der Probe misst man den freien Induktionsabfall (*free induction decay*, FID) als Funktion der Zeit. Durch eine Fourier-Transformation gelangt man von der Zeitdomäne in die Frequenzdomäne und erhält das NMR-Spektrum.

### 3.1.2 B NMR

Beide natürlich vorkommenden Bor-Isotope sind NMR-aktiv. Wegen seiner größeren natürlichen Häufigkeit wird jedoch dem Isotop  $^{11}\text{B}$  der Vorzug gegeben. Übliche chemische Verschiebungen im Bor-NMR sind zwischen  $\delta = 100 \text{ ppm}$  und  $\delta = -120 \text{ ppm}$  anzusiedeln. Als typischer Heterokern erhält man breite Signale (Signalbreite  $> 10 \text{ Hz}$ ). Tabelle 6 listet die NMR-relevanten Eigenschaften der beiden natürlich vorkommenden Bor-Isotope  $^{10}\text{B}$  und  $^{11}\text{B}$  auf.

Beide Bor-Isotope besitzen einen von Null verschiedenen Kernspin und können daher bei der Aufnahme von Spektren miteinander, aber auch mit anderen Kernen, koppeln. Bei der Strukturaufklärung liefern diese gekoppelten Spektren (Notation:  $^{11}\text{B}\{\backslash\}$ ) wertvolle Informationen. Durch die Einstrahlung bestimmter Pulsprogramme können Kopplungen zu einzelnen Kernen wie z. B. den Protonen entkoppelt werden ( $^{11}\text{B}\{\text{H}\}$ ), was zur Vereinfachung der Spektren führt und weitere Rückschlüsse auf die Struktur erlaubt. Die Breitbandentkopplung führt zur vollständigen Unterdrückung sämtlicher Kopplungen der Bor-Atome und ergibt damit die einfachsten Spektren.

Gängige NMR-Röhrchen bestehen aus Borosilikat-Glas. Bei deren Verwendung während einer Messung von Borisotopen tritt daher ein entsprechender Untergrund auf, der von den Boratomen aus dem Glas des NMR-Röhrchens stammt. Zur Eliminierung des B-Untergrundsignals besteht nun die Möglichkeit das Spektrum eines leeren bzw. nur mit  $\text{D}_2\text{O}$  gefüllten NMR-Röhrchens zu verwenden und dieses Spektrum von der anschließenden Messung einer Probe im gleichen Röhrchen zu subtrahieren. Eine andere Möglichkeit besteht in der Verwendung von NMR-Röhrchen, die aus reinem Kieselglas bestehen und daher keine im B NMR sichtbaren Signale ergeben.

### 3.1.3 Mehrdimensionale Methoden in Zusammenhang mit Boraten und Europium

Während der Untersuchung einer möglichen Komplexierung von Europium durch Borate kam die Idee auf, zur Aufklärung der Struktur und der Erkennung möglicher Komplexierungsvorgänge auf mehrdimensionale NMR-Methoden zurückzugreifen, wie dies im Fall des Festkörper-NMRs bei der Untersuchung von borhaltigen Gläsern wie z. B. Borosilikat-Glas üblich ist.<sup>[65–68]</sup>

Zweidimensionale und generell mehrdimensionale NMR-Spektroskopie beruht auf einer Serie komplexer Pulstechniken, mit deren Hilfe die Interpretation komplizierter Spektren ermöglicht wird. Verschiedene Verfahren erlauben die Identifizierung von Resonanzen, die via Spin-Spin-Kopplungen über Bindungen, durch räumliche Wechselwirkungen oder von chemischem Austausch verursacht werden.<sup>[63]</sup>

Isotop	$^{10}\text{B}$	$^{11}\text{B}$
natürliche Häufigkeit (%)	19,9	80,1
relative Empfindlichkeit	0,02	0,17
Kernspin	3	3/2
Quadrupolkern	ja	ja

**Tab. 6** NMR-relevante Eigenschaften der beiden natürlich vorkommenden Borisotope  $^{10}\text{B}$  und  $^{11}\text{B}$ .

Im NMR könnte bei der Komplexierung von Europium durch Borat so eine mit der Komplexierung einhergehende Änderung der Konformation des oder der Boratliganden erkannt werden. Sollte sich die Konformation hierbei nicht signifikant ändern, so dürfte die Komplexierung zumindest durch Ladungstransfer auf oder vom Liganden zum Zentralatom zu einer geänderten Ladungsdichte führen. Die resultierende Verschiebung des Signals im  $^1\text{H}$  NMR könnte in diesem Fall zur Auswertung herangezogen werden und erlauben darüberhinaus die Bestimmung der Komplexstabilitätskonstanten via NMR.

Die obige Vorgehensweise ist technisch prinzipiell realisierbar, kann jedoch wegen der vorhandenen apparativen Ausstattung nicht an der Universität des Saarlandes durchgeführt werden. Einzelne Proben zur Messung zum Gerätehersteller zu senden, erschien für umfassende Studien als nicht praktikabel. Aus diesen Gründen wurden die Untersuchungen mittels NMR-Spektroskopie nach Absprache von Projektpartnern mit überlegener apparativer NMR-Ausstattung übernommen und weitergeführt.<sup>[51,69]</sup>

### 3.1.4 Lanthanoid-Shift und Lanthanoid-Shift-Reagenzien

Allgemein stören paramagnetische Verunreinigungen die Aufnahme von NMR-Spektren, da sie die Relaxationszeiten verkürzen und somit die Linienbreite erhöhen. Zusätzlich kommt es zur Verschiebung von Signalen entlang der Achse der chemischen Verschiebung  $\delta$ . Diese Verschiebung betrifft jedoch nicht alle Signale eines Moleküls gleichermaßen, weshalb der Effekt auch analytisch genutzt werden kann.<sup>[70]</sup> Im Jahre 1969 fand C. Hinckley heraus, dass im Fall der paramagnetischen Lanthanoid-Ionen zwar eine Verschiebung stattfindet, jedoch keine Linienverbreiterung auftritt<sup>[71]</sup> und ebnete somit die Anwendung von Lanthanoid-Shift-Reagenzien (LSR) zur Vereinfachung komplizierter Spektren und zur genaueren strukturellen Bestimmung NMR-spektroskopisch untersuchter Moleküle. Der explizite Vorteil liegt in der Trennung überlappender Signale und ermöglicht somit deren Zuordnung und Integration sowie die Durchführung von Entkopplungsexperimenten.<sup>[70]</sup>

In der Praxis werden bestimmte Chelatkomplexe des dreiwertigen Europiums  $\text{Eu}^{3+}$  und des Prasodyms  $\text{Pr}^{3+}$  eingesetzt<sup>3</sup>. Hierbei verursacht  $\text{Eu}^{3+}$  eine Entschirmung (Verschiebung zu höheren  $\delta$ -Werten) wohingegen  $\text{Pr}^{3+}$  stärker abschirmt (Verschiebung zu niedrigeren  $\delta$ -Werten).<sup>[70]</sup> Auf die spezielle Nutzung von Lanthanoid-Shift-Reagenzien zur Aufklärung stereochemischer Fragen bei der Strukturaufklärung wird hier nicht eingegangen.

<sup>3</sup>Elektronenkonfiguration Eu:  $[\text{Xe}] 4f^7 6s^2$ ;  $\text{Eu}^{3+}$ :  $[\text{Xe}] 4f^6$  bzw. Pr:  $[\text{Xe}] 4f^3 6s^2$ ;  $\text{Pr}^{3+}$ :  $[\text{Xe}] 4f^2$

## 3.2 Chromatographische Methoden

Der Begriff Chromatographie setzt sich aus den beiden griechischen Wortteilen *chroma* und *graphein* zusammen, was übersetzt soviel wie „Farbschreiben“ bedeutet. Es handelt sich um eine Methode zur Trennung von Stoffgemischen unter Ausnutzung unterschiedlicher Neigung der Einzelstoffe sich in einem zweiphasigen System zu verteilen. Es werden sowohl flüssig–fest als auch gasförmig–fest bzw. gasförmig–flüssig als Paarungen in der Chromatographie eingesetzt. Im ersten Fall spricht man von Flüssig-, im zweiten von Gaschromatographie.<sup>[72]</sup>

Als erste Form der Flüssigchromatographie kann die Trennung verschiedener Chlorophyllbestandteile aus Blättern durch den russischen Botaniker Michail Semjonowitsch Tswett im Jahr 1903 angesehen werden. Tswett trennte Extrakte von Pflanzen, indem er sie durch Glassäulen, die mit feinem Calciumcarbonatpulver als stationäre Phase gefüllt waren, hindurchlaufen ließ. Die verschiedenen Xanthophyll- und Chlorophyllbestandteile hinterließen getrennte, unterschiedlich farbige Banden auf der Trennsäule.<sup>[72]</sup>

Während die Gaschromatographie beflügelt durch die schnell voranschreitende Entwicklung in der petrochemischen Industrie bereits in den 50er Jahren ihren Siegeszug antrat, wurden Hochleistungsflüssigchromatographie-Geräte erst Mitte der 60er Jahre eingeführt. Beide Techniken nehmen zusammen den führenden Platz unter den chromatographischen Methoden ein.<sup>[72]</sup>

Als theoretische Grundlage der Chromatographie kann der Nernst'sche Verteilungssatz angesehen werden: Kann sich ein Stoff in zwei verschiedenen Phasen 1 und 2 gemäß der Reaktionsgleichung



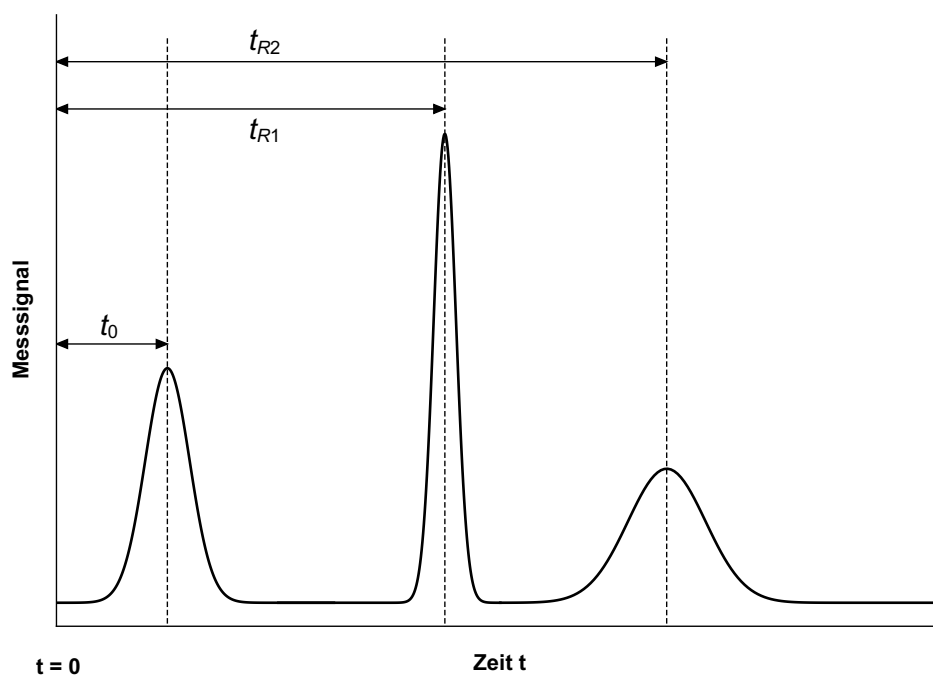
lösen, ohne dass es zu einer chemischen Reaktion kommt, so gilt in einer ausreichend verdünnten Lösung für das Verhältnis der Konzentrationen des Stoffes  $c$  in den Phasen  $i$ :

$$\frac{c_2}{c_1} = K_N \quad (21)$$

Hierbei ist  $K_N$  der Nernst'sche Verteilungskoeffizient. Üblicherweise ist die Tendenz des Stoffes sich in einer der beiden Phasen 1 oder 2 aufzuhalten unterschiedlich groß. Bei hinreichend großem Unterschied zwischen  $c_1$  und  $c_2$  und näherungsweise nicht miteinander mischbaren Phasen 1 und 2, können Stoffgemische auf diese Weise voneinander getrennt werden bzw. Einzelstoffe aufgereinigt werden.

Bei der Injektion eines Stoffgemisches auf eine geeignete Trennsäule resultiert durch wiederholte Verteilungsschritte der Einzelstoffe zwischen stationärer und mobiler Phase die Auftrennung des Gemisches. Am Ende der Säule wird mit einem konzentrationsempfindlichen Detektor ein sog. Chromatogramm aufgezeichnet. Aus einem Chromatogramm (s. Abb. 14), der Auftragung des Detektor-Messsignals als Funktion der Zeit, können verschiedene qualitative und quantitative Parameter direkt bestimmt werden. Nach entsprechender Kalibrierung können aus den Peakhöhen oder deren Flächen quantitative Aussagen über gemessene Konzentrationen eines Analyten in der injizierten Probe getroffen werden.

Die Lage des Peakmaximums eines injizierten Inertmarkers, welcher mit dem Eluenten wandert ohne auf der Säule zu retardieren, gibt die Durchflusszeit  $t_0$  des chromatographischen Systems an. Dies ist die Zeit, die bei einem konstanten Volumenstrom an Eluent allein für die Durchströmung vom Injektor über die Säule bis zum Detektor notwendig ist.



**Abb. 14** Beispielhafte Darstellung eines Chromatogramms bei ideal-gaußförmigem Signalverlauf mit den daraus ableitbaren Parametern.  $t_0$ : Durchflusszeit eines unretardierten Inertmarkers,  $t_{R_i}$ : Retentionszeit der Komponente  $i$ .

Zusammen mit der Retentionszeit  $t_{R_i}$  der Komponente  $i$  kann durch Differenzbildung per

$$t'_{R_i} = t_{R_i} - t_0 \quad (22)$$

die Netto-Retentionszeit  $t'_{R_i}$  der Komponente  $i$  berechnet werden. Die (Netto-) Retentionszeit eines Analyten erlaubt eine qualitative Aussage über die Identität des Analyten durch den Vergleich mit bekannten Analyten unter identischen Versuchsbedingungen.<sup>[72]</sup>

Die Lineargeschwindigkeit  $u$  ist bei konstantem Volumenstrom des Eluenten  $\dot{V}$  über eine Säule mit der Länge der Säulenfüllung  $L$  definiert als

$$u = \frac{L}{t_M} \quad (23)$$

und stellt eine wichtige Kenngröße eines chromatographischen Systems dar.

### 3.2.1 Elutionschromatographie

Der Modus der Elutionschromatographie stellt die im Bereich der Chromatographie am meisten genutzte Chromatographievariante dar. Hierbei wird ein definiertes Volumen des zu trennenden Stoffgemisches am Eingang einer gepackten Trennsäule aufgegeben. Eine Pumpe fördert kontinuierlich Laufmittel (Elutionsmittel) über die Säule und transportiert somit auch die injizierte Probe. Durch Verteilungsprozesse zwischen der mobilen Phase und der stationären Phase der Säule kommt es bei geeigneter Auswahl der beiden Phasen und deren Abstimmung zur Trennung des injizierten Stoffgemisches. Die einzelnen Bestandteile können anschließend mit geeigneten Methoden detektiert werden. Hierbei wird stets versucht, möglichst scharfe Peaks mit geringer Breite zu erhalten. Dies erleichtert die Auswertung: Das Peakmaximum kann klar erkannt werden und im Chromatogramm benachbarte Substanzen überlappen einander nicht und die Trennung ist somit eindeutiger. Bei allen chromatographischen Verfahren tritt jedoch unweigerlich eine Verbreiterung der Peaks bedingt durch verschiedene Prozesse auf.<sup>[72]</sup> Diese Prozesse sind kinetisch kontrolliert und bestehen aus der sog. Eddy-Diffusion, der Longitudinaldiffusion sowie dem Massenübergang zwischen mobiler und stationärer Phase.<sup>[73]</sup> Nach den Niederländern van-Deemter, Zuiderweg und Klinkenberg<sup>[74]</sup> stellt die van-Deemter-Theorie mit der zentralen van-Deemter-Gleichung einen quantitativen Zusammenhang zwischen der Höhe eines äquivalenten theoretischen Bodens  $HETP$  und damit der Trennleistung sowie der Lineargeschwindigkeit  $u$  unter Einbeziehung dieser drei peakverbreiternden Prozesse her.<sup>[72]</sup>

$$HETP = A + \frac{B}{u} + C \cdot u \quad (24)$$



Hierbei stellt die van-Deemter-Gleichung (24) die älteste und einfachste Variante der quantitativen Erfassung dieser Effekte dar. Auf ihr beruhen die darauf aufbauenden, modifizierten Gleichungen nach Giddings<sup>[75]</sup>

$$HETP = \frac{A}{1 + \frac{E}{u}} + \frac{B}{u} + C \cdot u \quad (25)$$

Huber und Hulsman,<sup>[76]</sup>

$$HETP = \frac{A}{1 + \frac{E}{\sqrt{u}}} + \frac{B}{u} + C \cdot u + Du^{1/2} \quad (26)$$

Horvath und Lin<sup>[77]</sup>

$$HETP = \frac{A}{1 + \frac{E}{u^{1/3}}} + \frac{B}{u} + C \cdot u + Du^{2/3} \quad (27)$$

und weitere Gleichungen.  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$  und  $E$  stellen hierbei Konstanten dar, die für eine gegebene gelöste Substanz, Säule und Phasensystem gültig sind.<sup>[78]</sup> Im Fall der van-Deemter-Gleichung (24) können den Termen  $A$ ,  $B$  und  $C$  die einzelnen kinetischen Effekte direkt zugeordnet werden. Der  $A$ -Term kennzeichnet die Streu- oder Wirbeldiffusion (auch: Eddy-Dispersion), deren Einfluss nach der van-Deemter-Gleichung (24) von der Fließgeschwindigkeit unabhängig und konstant ist. Dieser Beitrag zur Peakverbreiterung entsteht, wenn gelöste Moleküle unterschiedlich lange Wege zwischen den Teilchen der Säulenfüllung zurücklegen müssen und hierdurch bedingt zu unterschiedlichen Zeiten am Detektor ankommen. Entsprechend tragen die Partikelgröße des Säulenmaterials sowie deren geometrische Form und die Packungsdichte zur Wirbeldiffusion bei. Der Einfluss der Wirbeldiffusion kann durch die Verwendung von kleinen ideal-sphärischen Partikeln mit einer sehr engen Partikelgrößenverteilung minimiert werden. Zudem dürfen sich in der Säule keine offenen Kanäle ausbilden, was durch sorgfältiges Füllen der Säule vermieden werden kann.<sup>[73]</sup> Der unrealistischen Tatsache geschuldet, dass auch bei einer Fließgeschwindigkeit von Null ein Beitrag auftritt, führte J.C. Giddings dazu, dies in seiner Gleichung (25) entsprechend zu korrigieren.<sup>[78]</sup> Die Giddings-Gleichung (25) geht bei hinreichend großer Fließgeschwindigkeit  $u$  in die van-Deemter-Gleichung über.

Die Diffusion entlang des Konzentrationsgradienten vom Zentrum einer injizierten Probe in alle Raumrichtungen tritt auch während einer chromatographischen Trennung auf. Der  $B/u$ -Term der van-Deemter-Gleichung berücksichtigt den Teil der Diffusion, der entlang der Strömungsrichtung parallel zur Säulenlängsachse verläuft. Der  $B/u$ -Term wird daher als Longitudinaldiffusionsterm

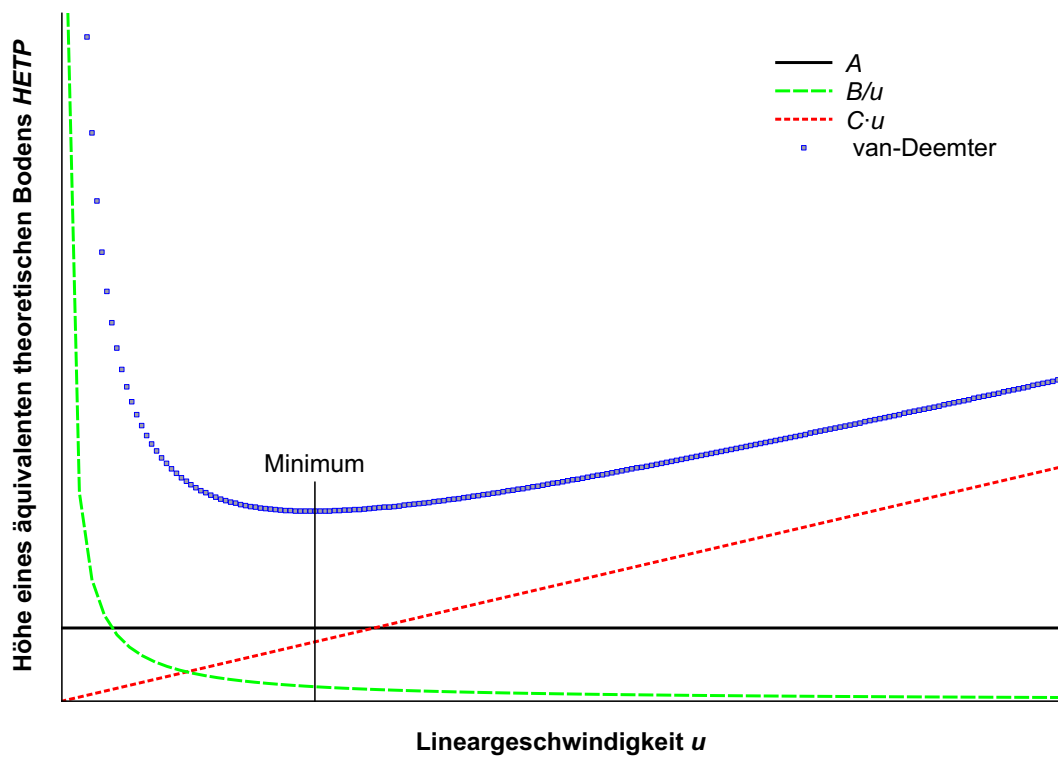
bezeichnet. Die Diffusion kann trotz der Strömung der mobilen Phase in beide Richtungen ablaufen und führt damit zu einer Verbreiterung der injizierten Probenzone. Diese Longitudinaldiffusion kann hierbei sowohl in der stationären als auch in der mobilen Phase ablaufen. Hierbei steigt das Ausmaß mit der Laufzeit der chromatographischen Trennung und ist bei höherer Temperatur stärker ausgeprägt.<sup>[63,73]</sup>

Die chromatographische Trennung von Gemischen beruht auf der unterschiedlichen Verweildauer der Substanzen in der stationären Phase. Beim Übergang von der mobilen in die stationäre Phase sowie bei der Umkehrreaktion treten zeitliche Verzögerungen auf, da sich das System bedingt durch die Strömung der mobilen Phase permanent im Ungleichgewicht befindet. Als Konsequenz kommt es durch die zahlreichen Verteilungsschritte zur weiteren Peakverbreiterung. Dieser Effekt wird vom  $C \cdot u$ -Term der van-Deemter-Gleichung (24) repräsentiert und steigt mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit  $u$  linear an, da mit Zunahme der Strömung in der Chromatographiesäule weniger Zeit für die Einstellung des Gleichgewichts bleibt.<sup>[63,73]</sup>

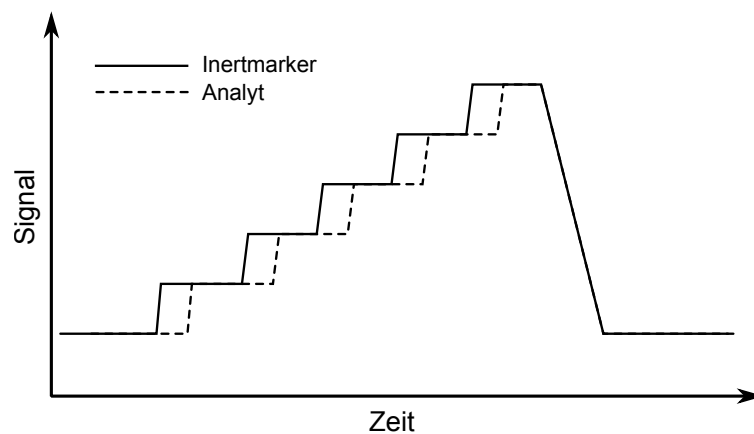
Der Verlauf der einzelnen Terme der van-Deemter-Gleichung (24) sowie deren Summe als Funktion der Lineargeschwindigkeit  $u$  ist in Abb. 15 gezeigt. Es gilt anzumerken, dass die van-Deemter-Gleichung in ihrer Urform insbesondere in der Nähe der optimalen Lineargeschwindigkeit  $u$  eine gute Übereinstimmung mit realen Gegebenheiten zeigt. In der standardisierten Anwendung werden HPLC-Systeme üblicherweise in der Nähe des optimalen Wertes für  $u$  betrieben, weshalb dann berechtigterweise die Grundform der van-Deemter-Gleichung eingesetzt werden kann.

### 3.2.2 Frontalchromatographie

Deutlich seltener wird der Modus der Frontalchromatographie oder Frontalanalyse im Bereich der chromatographischen Verfahren eingesetzt. Sie wurde erstmals 1954 zur Bestimmung von Isothermen einzelner Stoffe eingesetzt.<sup>[79–81]</sup> Bei dieser Methode wird die Probe nicht wie bei der Elutionschromatographie als diskrete Zone im Bolus injiziert, sondern mit einer zunächst konstanten Konzentration und kontinuierlich mit dem Laufmittel auf die Trennsäule gegeben. Sobald die Säule gesättigt, der Analyt in der aufgegebenen Konzentration durchgebrochen und am Detektor angelangt ist, wird die Konzentration des bzw. der Analyten weiter erhöht. Dieser Vorgang wird mehrmals wiederholt, sodass sich insgesamt ein Stufenprofil ausbildet, weshalb diese Form der Frontalchromatographie auch als *staircase*-Frontalchromatographie bezeichnet wird.<sup>[82,83]</sup> Auf jedem Plateau des Frontalchromatogramms besteht ein Gleichgewicht zwischen der Menge der Probe in der mobilen und der stationären Phase. Wird die Konzentration in der mobilen Phase bestimmt, so kann hieraus ein Datenpunkt der Isothermen abgeleitet werden.<sup>[79]</sup> In Abb. 16 ist das Chromatogramm einer stufenförmigen Frontalanalyse eines Analyten zusammen mit einem Inertmarker gezeigt.



**Abb. 15** Verlauf der einzelnen Terme der van-Deemter-Gleichung (24) sowie deren Summe als Funktion der Lineargeschwindigkeit  $u$ . Beitrag der Wirbeldiffusion (A-Term: Durchgezogene Linie); Beitrag der Longitudinaldiffusion  $B/u$ -Term (Gestrichelte Linie) und Beitrag des Massenübergangs ( $C \cdot u$ -Term: Punktierter Linie) sind einzeln sowie als Summe der drei Einzelgraphen (Van-Deemter-Funktion: Viereckige Punkte) gezeigt. Das Minimum der van-Deemter-Kurve ist durch den senkrechten Strich gekennzeichnet. Es entspricht der optimalen linearen Fließgeschwindigkeit  $u$  und resultiert in der minimalen Höhe eines äquivalenten theoretischen Bodens  $HETP$  auf der Ordinate.



**Abb. 16** Schematischer Verlauf einer stufenförmigen Frontalanalyse.

### 3.2.3 Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC)

Als Hochleistungsflüssigchromatographie *high performance liquid chromatography* bzw. Hochdruckflüssigchromatographie *high pressure liquid chromatography* wird ein analytisches Verfahren zur Trennung von Stoffgemischen bezeichnet, das sich durch den üblicherweise hohen Druck des Elutionsmittels auszeichnet. Dieser Druck wird mit speziellen Hochdruckpumpen erzeugt und kann bis zu 400 bar betragen.<sup>[84]</sup> Der schematische Aufbau einer HPLC-Apparatur ist in Abb. 17 dargestellt.

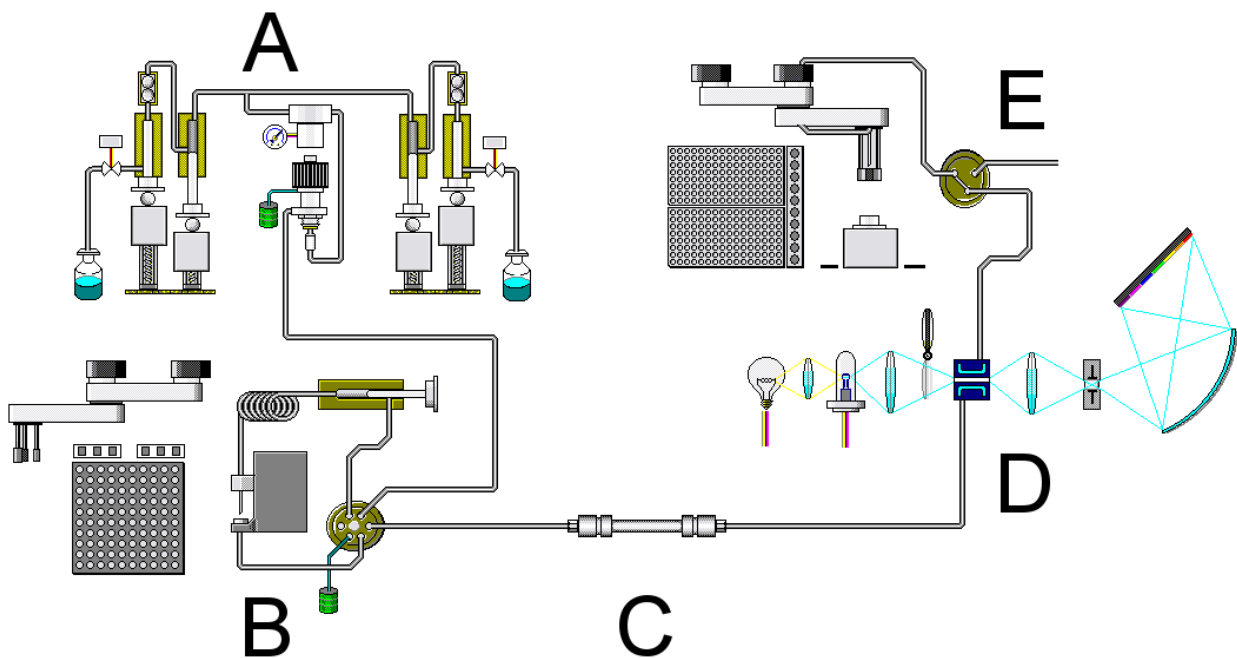
### 3.2.4 Größenausschlusschromatographie (SEC)

Die Größenausschlusschromatographie (*size exclusion chromatography*, SEC oder auch Gelfiltrationschromatographie) stellt einen speziellen Trennmechanismus dar und unterscheidet sich grundlegend von allen anderen Methoden im Bereich der Chromatographie. Während bei anderen Trennmechanismen die Adsorption an der stationären Phase genutzt wird (Adsorptionschromatographie), werden in diesem Fall Unterschiede des hydrodynamischen Radius zur Trennung ausgenutzt. Es erfolgt also eine Unterscheidung nach der Größe der Analyten im gelösten, solvatisierten Zustand.<sup>[85]</sup>

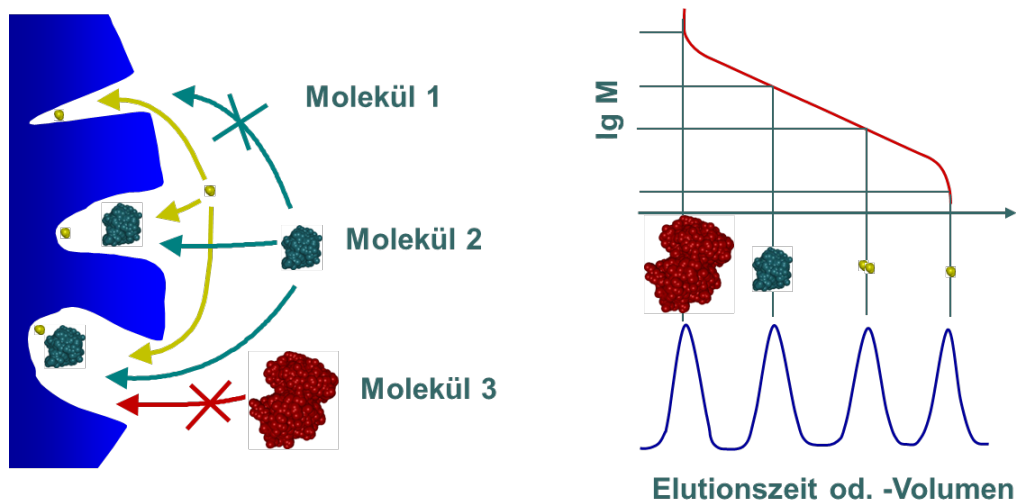
Der zugrunde liegende Trennmechanismus und die Erklärung für die Größendiskriminierung sind in Abb. 18 gezeigt. An der stationären Phase sind unterschiedlich große Poren vorhanden. Moleküle mit einem bestimmten hydrodynamischen Radius können nur in Poren wandern, die für ihre Größe ausreichend groß sind und werden von kleineren Poren ausgeschlossen. Wegen dieses Vorgangs wird die auch verkürzt als Ausschlusschromatographie bezeichnet. Für bestimmte Molekülgrößen ergibt sich ein unterschiedliches zur Verfügung stehendes Porenvolumen und dadurch entsteht eine unterschiedliche Verzögerung an der stationären Phase: Während die kleinsten Moleküle alle Poren der stationären Phase besuchen, dringen je nach dem sog. *cutoff* der verwendeten Säule Moleküle ab einem bestimmten hydrodynamischen Radius überhaupt nicht mehr in die Poren der Säulenpackung ein. Sie passieren die Säule unretardiert und eluieren nach der Totzeit. Im Rahmen der Trennleistung einer SEC-Säule eluieren also zunächst die größten Moleküle und anschließend, nach absteigender Größe geordnet, die weiteren Fraktionen.

### 3.2.5 Verwendete Detektionsverfahren

Die in der Chromatographie eingesetzten Detektionsverfahren richten sich nach den Eigenschaften der zu detektierenden Stoffe aus. Ist der Analyt beispielsweise UV-aktiv, absorbiert also UV-Strahlung und sendet ggf. UV- oder sichtbares Licht aus, so bietet sich ein UV-Vis-Detektor an. Ein



**Abb. 17** Schematische Darstellung einer Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC)-Apparatur (A: Binäre Pumpe, zur Erzeugung von Hochdruckgradienten geeignet; B: automatischer Probengeber mit Probenschleife und Injektionsventil, C: Trennsäule (im Säulenthmostat, nicht gezeigt), D: UV-Vis-Diodenarray-Detektor, E: automatischer Fraktionensammler). Abbildung zusammengesetzt und modifiziert aus Bildschirmfotos der HPLC-Software Agilent ChemStation for LC 3D Systems Rev.B.02.01-SR2 [260].



**Abb. 18** Trennmechanismus der Größenausschlusschromatographie basierend auf der unterschiedlichen Porengängigkeit verschieden großer Moleküle (linker Teil der Abbildung) sowie zustande kommen des Chromatogramms in Verbindung mit der Ausschlusskurve (Dekadischer Logarithmus der Molmasse  $M$  als Funktion der Elutionszeit bzw. des Elutionsvolumens). Urheber der Darstellung: Prof. Dr. Christian G. Huber.

gängige Konstruktionsweise hierfür ist das *Diodenarray*, mit dem das gesamte UV-Vis-Spektrum simultan aufgenommen werden kann. Ferner können auch Leitfähigkeits- oder Infrarot-Detektoren eingesetzt werden. All diese Detektoren weisen jedoch den gemeinsamen Nachteil auf, dass sie keine einzelnen Elemente bzw. deren Ionen sicher identifizieren können. Man bezeichnet sie deswegen als nicht-elementsensitive Detektoren. Auf die Verwendung eines elementsensitiven Detektors wie z. B. der ICP-MS wird in Abschnitt 3.4 eingegangen.

### 3.2.6 Miniaturisierte Säulenexperimente

Miniaturisierte Säulenexperimente (MSE) sind als Bindeglied zwischen den beiden etablierten Verfahren zur Untersuchung der Sorptions- und Diffusionsprozesse, nämlich den Batch-Experimenten und den langfristigen Diffusionsexperimenten an kompakten Ton-Bohrkernen, anzusehen. Während die Laufzeiten bei den Diffusionsexperimenten durch die sehr langsame Eindiffusion in die kompakten Ton-Bohrkerne bestimmt werden und im Bereich von mehreren Jahren liegen (etwa 1 mm Eindiffusion in den Ton innerhalb eines Jahres<sup>[14]</sup>), lassen sich die Laufzeiten pro Versuchsreihe bei den Batch-Experimenten (vgl. Abschnitt 4.4.1) durch die häufigen Äquilibrierschritte auf etwa einen Monat beziffern. Die MSE wurden sowohl was den zeitlichen Verlauf angeht, als auch im Bezug auf die ablaufenden Prozesse entworfen, um als Bindeglied zwischen den beiden anderen genannten Methoden zu dienen. Während bei den Diffusionsexperimenten, wie der Name schon ausdrückt, nur Diffusionsprozesse die Migration der zu untersuchenden Metallkationen bestimmen, ist die Eindiffusion bei den Batch-Experimenten wegen der geringen Partikelgröße des homogenisierten Tons zu vernachlässigen. Außerdem würden die schwachen und ohnehin langsamen Diffusionsprozesse durch den advektiven Fluss in der Säule vollständig überlagert. MSE erlauben die Untersuchung von Sorptions-, Desorptions-, Ausfällungs- und Remobilisierungseffekten auf den Rückhalt der relevanten Metallkationen am Ton in dynamischer Weise. Die experimentellen Parameter können hierbei, bedingt durch die Ableitung von der klassischen HPLC, einfach variiert werden.

In früheren Arbeiten wurden die Säulen noch mit reinem Ton als stationärer Phase gepackt, was zu extrem geringen Flüssen im unteren Mikroliter pro Minute Bereich geführt hat. Folglich dauerten einzelne Experimente viele Tage bis zu deren Abschluss.<sup>[86]</sup> Um die MSE deutlich praktikabler zu gestalten, konnte schon zu Beginn dieser Arbeit die Zeitdauer eines einzelnen MSE auf etwa eine Viertelstunde pro Injektion reduziert werden.<sup>[16]</sup> Die Detektion erfolgte jedoch noch mittels UV-Vis-Diodenarray<sup>[16]</sup> und ist somit für Metalle ohnehin und noch dazu im Spurenkonzentrationsbereich gänzlich ungeeignet. Um jedoch die Elution injizierter Metalle sicher beobachten zu können, war weitere Optimierung der MSE selbst sowie deren Kopplung an einen elementsensitiven Detektor notwendig, wie in diesem Fall mit ICP-MS.

### 3.3 Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS)

#### 3.3.1 Funktionsweise

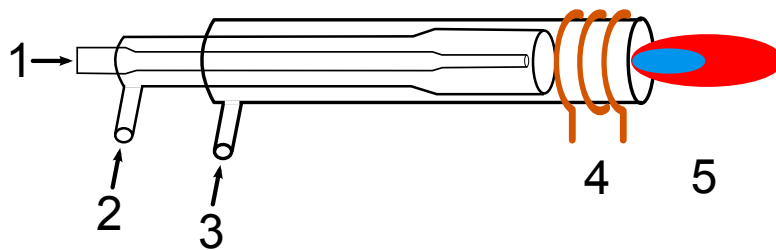
Als Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (*mass spectrometry with inductively coupled plasma*, ICP-MS) wird eine Routinemethode der anorganischen Elementanalytik bezeichnet. Sie besteht aus einer linearen Kopplung zweier Instrumente, die in Form einer *Online*-Verbindung ausgeführt ist. In der Geräteschreibweise der analytischen Chemie wird dies durch den Bindestrich „-“ (*hyphenation*) zwischen den Einzelmethode ausgedrückt. Im einfachsten Fall kann diese Verbindung aus einer inerten Kapillare bestehen. Aber auch bei der Verwendung eines aufwändigeren *Interface* behält die Nomenklatur ihre Gültigkeit.<sup>4</sup>

Der prinzipielle Aufbau eines Massenspektrometers besteht aus einer Probenzuführung und einem Einlasssystem mit nachfolgender Ionisation und Trennung der Massen sowie nachgeschalteter Detektoreinheit mit angeschlossener Signalverarbeitung und Ausgabe.<sup>[72]</sup>

Im Fall der ICP-MS wird die flüssige von Schwebstoffen und Partikeln befreite Probe angesaugt und mit Argon pneumatisch zu einem feinen Aerosol zerstäubt. Das Aerosol wird hierzu durch einen Zerstäuber (*nebuliser*) in eine Zerstäuberchamber gesprüht, die zur Stabilisierung des feinen Aerosols gekühlt wird. Durch den Aufbau der Zerstäuberchamber, teilweise mit Prallflächen bzw. -kegeln, wird sichergestellt, dass nur die kleinsten Tröpfchen mit dem Trägergasstrom aus hochreinem Argon ein Aerosol bilden und ins Plasma geleitet werden. Das Plasma wird induktiv durch Resonanzanregung von Argonatomen im Mikrowellenbereich (27,12 MHz) im Innern einer Spule erzeugt. Das starke Magnetfeld, das durch den durch die Spule fließenden elektrischen Strom verursacht wird, führt zu Kollisionen zwischen freien Elektronen und Argonatomen, was  $\text{Ar}^+$ -Ionen und weitere Elektronen erzeugt bis das Plasma einen stabilen Zustand erreicht hat. Die eigentliche Zündung erfolgt per Tesla-Funken. Anschließend brennt das Plasma unter Zuführung von Argon und dem fortgesetzten Energieeintrag weiter.<sup>[88]</sup> Der Aufbau der Plasmafackel (*torch*) als zentrales Bauteil der ICP-MS ist in Abb. 19 gezeigt, während der schematische Aufbau eines ICP-MS-Gerätes in Abb. 20 dargestellt ist.

Durch die hohen im Plasma herrschenden Temperaturen (bis zu 10.000 K maximal und etwa 7.500 K im zentralen Kanal) werden die eingetragenen Flüssigkeitstropfen der Probe (Aerosol) nacheinander desolvatisiert, verdampft, atomisiert und schließlich ionisiert.<sup>[88]</sup> Die erste Ionisa-

<sup>4</sup>Eine orthogonale Kopplung zweier Methoden würde durch einen senkrechten Strich „|“ oder ein Kreuz „×“ dargestellt, wie es z. B. bei GC × GC, einer mehrdimensionalen gaschromatographischen Methode zur Trennung flüchtiger Analyten, der Fall ist oder bei IC × CE-MS (Ionenchromatographie gekoppelt mit Kapillarelektrophorese-Massenspektrometrie)<sup>[87]</sup>



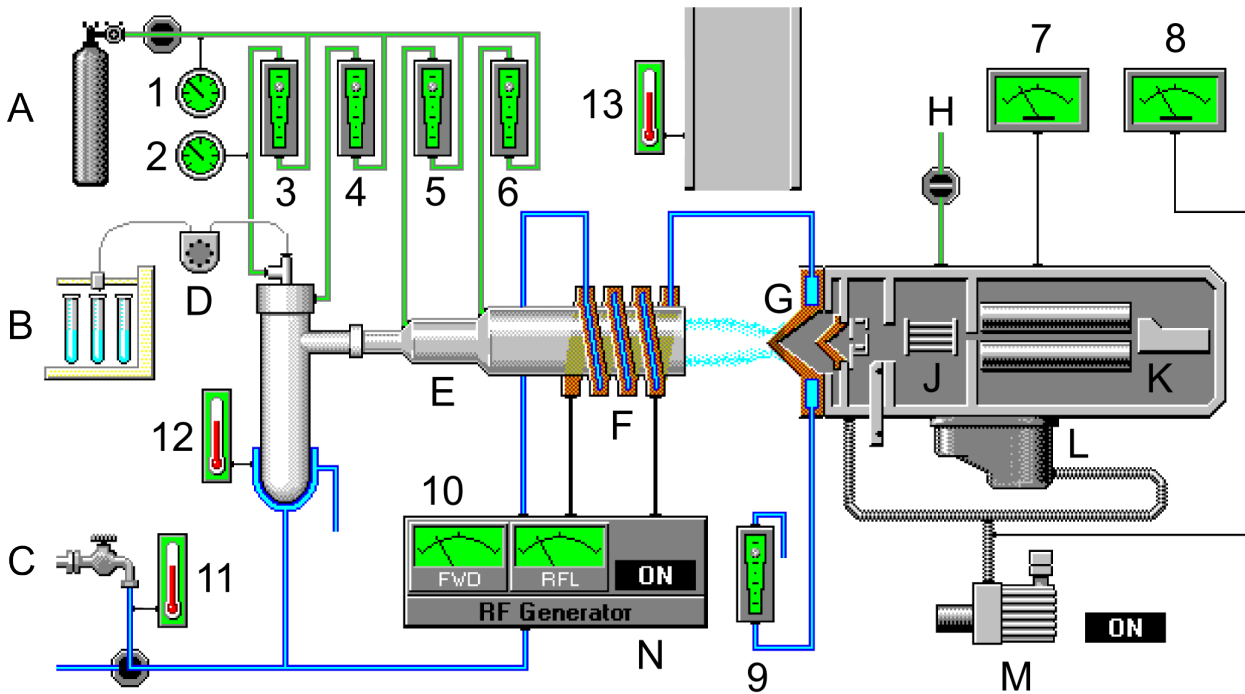
**Abb. 19** Aufbau der Plasmafackel (1: Proben-aerosol im Ar-Trärgasstrom, 2: Plasmagas, 3: einhüllender Ar-Gasstrom zur Kühlung, 4: Hochfrequenzspule, 5: brennendes Plasma).

tionsenergie des als Plasmagas verwendeten Argons beträgt  $E_I(\text{Ar}^+) = 15,760 \text{ eV}$  [Quelle: Agilent7500 Series PSE]. Mit einem Argonplasma lassen sich daher prinzipiell nur Elemente mit einer ersten Ionisationsenergie kleiner als  $15,760 \text{ eV}$  ionisieren, also alle Elemente des Periodensystems außer Helium ( $24,588 \text{ eV}$ ), Neon ( $21,565 \text{ eV}$ ) und Fluor ( $17,423 \text{ eV}$ ). Da die erzeugten Ionen nach dem Verhältnis aus Masse  $m$  zu Ladung  $z$  getrennt und anschließend detektiert werden, ist die einfach positive Ionisierung gegenüber mehrfacher Ionisierung notwendig. Andernfalls führen die doppelt geladenen Kationen zu einem Unterbefund des Kations mit der doppelten Ladung  $2z$  und zu einem Überbefund des Analyten mit der halben Masse  $1/2m$ .

Das Plasma brennt im Gerät unter atmosphärischen Bedingungen. Die generierten Ionen besitzen allerdings unter atmosphärischen Bedingungen eine sehr kurze mittlere freie Weglänge  $\lambda$ . Das heisst, dass sie unter Umgebungsdruck nur sehr kurze Zeit existieren können, bevor sie durch den Stoß mit anderen Atomen, insbesondere Neutralteilchen oder Kontakt einem Bauteil, wieder in den Grundzustand zurückkehren. Unter reduziertem Druck (Vakuum) kann die mittlere freie Weglänge  $\lambda$  jedoch derart erhöht werden, dass die Trennung und anschließende Detektion der Ionen während ihrer Lebensdauer erfolgen kann.

Ein System aus mehreren Konen (*cones*) überführt den Ionenstrahl aus dem Plasma anhand einer gestuften Druckreduktion ins Hochvakuum. Der erste Konus (*sampling cone*) ist wassergekühlt, um den hohen Temperaturen des unmittelbar auf dem Konus auftreffenden Plasmas standhalten zu können. Dahinter herrscht ein Vorvakuum von etwa  $1,5 \text{ mbar}$ . Hinter dem zweiten, kleineren Konus (*skimmer cone*) beträgt das Vakuum bereits  $10^{-6} \text{ mbar}$  und liegt damit im Bereich des Hochvakuums ( $10^{-3}$  bis  $10^{-7} \text{ mbar}$ ). Die Elektronen aus dem Plasma werden über geerdete Blenden und die positiv geladene Ionenoptik entfernt und das sichtbare Licht wird durch einen Parallelversatz des Strahls der positiven Ionen über ein System aus elektromagnetischen Linsen (Omega-Linsen) vom Detektor ferngehalten.





**Abb. 20** Schematischer Aufbau einer Agilent 7500cx ICP-MS (Abbildung modifiziert anhand eines Bildschirmfotos der Agilent Mass Hunter Software bei brennendem Plasma). Bauteile (A: Ar-Gasvorrat, B: Probengeber, C: Kühlwasserzufluss, D: Peristaltikpumpe, E: Plasmafackel, F: Plasmaspule, G: Konen und Linsensystem, H: Helium-Zufluss zur Kollisionszelle, J: Oktopol-Kollisionszelle, K: Quadrupol-Massenfilter und Detektor, L: Turbomolekularpumpe, M: Drehschieberpumpe für Vorvakuum, N: Hochfrequenzgenerator) und Messpunkte (1: Druckmessung Gasvorrat, 2: Trägergasgedruck durch Zerstäuber, 3: Flussmessung Trägergas, 4: Flussmessung *Makeup* Gas, 5: Flussmessung Hilfgas, 6: Flussmessung Plasmagas, 7: Vakuummessung Quadrupol- und Detektorkompartiment, 8: Vakuummessung Interface bzw. Vorvakuum für Turbomolekularpumpe, 9: Flussmessung Kühlwasser für Hochfrequenzgenerator, Plasmaspule und Sprühkammer, 10: Eingestrahle (*forward*, FWD) und reflektierte (*reflected*, RFL) Energie, 11: Temperaturmessung Kühlwasserzufluss, 12: Temperaturmessung Zerstäuberchammerkühlung, 13: Temperaturmessung Abgas).

Viele Störungen, insbesondere die sog. Interferenzen, die in der Anfangszeit der ICP-MS noch mühsam beseitigt werden mussten, stellen heute routinemäßig keine großen Probleme mehr da. Als polyatomare Interferenzen bezeichnet man Störungen der korrekten Quantifizierung, die durch Bildung von zusammengesetzten Ionen verursacht werden, welche die gleiche Masse und Ladung (genauer: das gleiche  $m/z$ -Verhältnis) wie der zu detektierende Analyt besitzen. Einige Beispiele für solche Störungen sind in Tab. 7 dargestellt. Um die Auswirkung polyatomarer Interferenzen in der ICP-MS zu minimieren, wird der Ionenstrahl durch einen Oktopol geleitet, dessen Innenraum mit einem Reaktionsgas (Wasserstoff, Ammoniak) oder Kollisionsgas (Helium) gefüllt werden kann. Der einströmende Ionenstrahl wird auf der Zentrallinie zwischen den acht Stäben des Oktopol fokussiert und tritt in Wechselwirkung mit dem gewählten Zellgas.

Störung	Analyt
$^{38}\text{ArH}$	$^{39}\text{K}$
$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$	$^{56}\text{Fe}$
$^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$	$^{75}\text{As}$
$^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}$	$^{80}\text{Se}$
$^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}$	$^{52}\text{Cr}$
$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}$	$^{51}\text{V}$

**Tab. 7** Beispiele für polyatomare Interferenzen bei der Quantifizierung von Analyten mit ICP-MS.<sup>[89]</sup>

Die Verwendung eines Reaktionsgases unterliegt einigen Besonderheiten: Reaktivgas kann nur spezifische Interferenzen einzelner Analyten beseitigen. Dem Reaktionsgas gegenüber unreaktive polyatomare Interferenzen bleiben erhalten und stören weiterhin. Für die passende Wahl des Reaktivgases muss im Voraus bekannt sein, welche Interferenzen entfernt werden sollen, was bei unbekannten oder Proben mit veränderlicher Zusammensetzung vorab nicht möglich ist. Zudem bilden alle Reaktivgase Reaktionsprodukte, sodass z. T. nicht vorhersagbare, neue Interferenzen erzeugt werden.<sup>[90]</sup>

Wegen der aufgezählten Nachteile wird einem Kollisionsgas oftmals der Vorzug gegenüber einem Reaktivgas gegeben. Bei der Verwendung von Helium als Kollisionsgas erfolgt ein Übertrag von kinetischer Energie durch Wechselwirkung der Ionen mit den Heliumatomen im gasgefüllten Oktopol. Der Energieverlust pro Kollision mit einem Heliumatom ist für (monoatomare) Analyten und polyatomare Interferenzen gleich groß. Da die Molekülionen jedoch aus zwei Atomen zusammengesetzt und damit größer sind, sprich einen größeren Querschnitt längs ihrer Flugbahn durch den Oktopol aufweisen, stoßen sie öfter mit Heliumatomen zusammen als monoatomare Analyten. Hierdurch wird den Interferenzen deutlich mehr kinetische Energie entzogen und man erreicht hierdurch eine Diskriminierung der anwesenden Ionen nach ihrer kinetischen Energie (KED, *kinetic energy discrimination*). Als Nachteil ist der hierdurch resultierende generelle Intensitätsverlust zu erwähnen, der bei leichten Ionen natürlich ausgeprägter ist, aber auch bei schwereren Ionen noch geringfügig wirksam ist. Am Ende des Oktopols sorgt eine Energiebarriere (elektromagnetisches Feld) dafür, dass nur die Analytionen mit ihrer höheren kinetischen Energie den Oktopol verlassen können und zum Quadrupol weitergeleitet werden. Die polyatomaren Interferenzen können die Barriere nicht überwinden und stören die korrekte Quantifizierung der Analytionen somit nicht. Sollen keine polyatomaren Interferenzen entfernt werden, wird der Oktopol ohne Zellgas betrieben. Dann dient er lediglich der Fokussierung und Weiterleitung des Ionenstrahls.

Bevor die Ionen quantifiziert werden können, müssen sie nach ihrem  $m/z$ -Verhältnis getrennt werden, um den Gehalt jedes Analyten (Kations) einzeln bestimmen zu können. Die eigentliche Trennung der Ionen erfolgt bei Quadrupol-ICP-MS-Geräten im Quadrupol. Er besteht aus vier parallel angeordneten Metallstäben. An den gegenüberliegenden Stäben des Quadrupols liegt jeweils das identische Gleichspannungspotential an. Zwischen benachbarten Stäben besteht eine Spannungsdifferenz mit einem Gleichspannungsanteil  $U$  sowie einem hochfrequenten Wechselspannungsanteil  $V$ , der als Funktion der Zeit  $t$  variiert wird:

$$u(t) = U + V \cdot \cos(\omega \cdot t) \quad (28)$$

Als Konsequenz ergeben sich helixförmige Flugbahnen entlang der Längsachse des Quadrupols für alle Kationen, die den Eingang des Quadrupols erreichen. Im Bereich des Quadrupols erfolgt keine Beschleunigung der Ionen. Die Flugbahnen werden durch einen Satz von Differentialgleichungen beschrieben, die zu Matthieu'schen Bewegungsgleichungen mit bekannten Lösungen zurückgeführt werden können. Mit den Koordinaten  $x$  und  $y$  senkrecht zur Längsachse  $z$  des Quadrupols gelten für die Kräfte  $F_i$  entlang der jeweiligen Achse  $i$  mit  $z, m, r_0, \omega = \text{const.}$ :

$$F_x = m \frac{d^2x}{dt^2} = -z \cdot e \cdot \frac{\partial \Phi}{\partial x} \quad (29)$$

$$F_y = m \frac{d^2y}{dt^2} = -z \cdot e \cdot \frac{\partial \Phi}{\partial y} \quad (30)$$

und für das elektromagnetische Feld  $\Phi_{(x,y)}$  an der Position  $(x,y)$  mit dem maximalen Potential  $\Phi_0$ :

$$\Phi_{(x,y)} = \Phi_0 \cdot \frac{(x^2 - y^2)}{r_0^2} = (U - V \cdot \cos(\omega \cdot t)) \cdot \frac{(x^2 - y^2)}{r_0^2} \quad (31)$$

Unter der Randbedingung, dass ein Ion auf seiner Flugbahn nie weiter als  $r_0$  abgelenkt werden darf, als Formeln ausgedrückt

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \frac{2ze}{mr_0^2} \cdot x \cdot (U - V) \cdot \cos(\omega \cdot t) = 0 \quad (32)$$

$$\frac{d^2y}{dt^2} + \frac{2ze}{mr_0^2} \cdot y \cdot (U - V) \cdot \cos(\omega \cdot t) = 0 \quad (33)$$

ergeben sich unter den zuvor beschriebenen Randbedingungen die folgenden Lösungen

$$a_u = a_x = -a_y = \frac{8zeU}{mr_0^2 \omega^2} \quad (34)$$

$$q_u = q_x = -q_y = \frac{4zeV}{mr_0^2 \omega^2} \quad (35)$$

Diese Lösungen lassen sich als zwei Feldeinflüsse verstehen, bei denen  $a_u$  zeitlich konstanten Beitrag liefert und  $q_u$  einen variablen Beitrag liefert, also eine Wechselspannung.<sup>[91]</sup> Auf diese Weise ergeben sich verschiedene Bereiche als Funktion von  $a_u$  und  $q_u$ , in denen stabile Flugbahnen für ein Ion mit Masse  $m$  und Ladung  $z$  überhaupt existieren können. Für die praktische Anwendung wird der Bereich mit den kleinsten Werten für  $a_u$  und  $q_u$  herausgegriffen.

Die gezielte und schnelle Regelung der elektromagnetischen Bedingungen im Quadrupol entlang einer sog. Scangeraden ermöglicht pro Zeitabschnitt immer nur einem definierten  $m/z$ -Verhältnis die vollständige Passage durch den Quadrupol. Für alle anderen  $m/z$ -Werte enden die Flugbahnen auf einem der Stäbe, wo einschlagende Ionen neutralisiert und auf der Oberfläche abgeschieden werden bzw. durch die Vakuumpumpe abgesaugt werden. Der Quadrupol wird also als Filter für die zum Detektor weiterzuleitenden Kationen einer bestimmten Masse verwendet. Dies kann sowohl selektiv nur für ein bestimmtes  $m/z$ -Verhältnis erfolgen, wobei alle anderen  $m/z$ -Verhältnisse ausgeblendet werden, was eine sehr sensitive Detektion erlaubt, als auch gleitend entlang der Scangerade, um so pro Durchlauf alle  $m/z$ -Verhältnisse in kürzester Zeit zu erfassen.

Im Anschluss erfolgt die Detektion der vom Quadrupol anhand ihres  $m/z$ -Verhältnis selektierten positiven Ionen im Detektor, der als Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) aus diskreten Dynoden aufgebaut ist. Die erste Dynode dient dabei als Konversionsdynode. Aufschlagende positive Ionen werden quantitativ in austretende Elektronen überführt. Die emittierten Elektronen werden durch die nächste Dynode aufgenommen, die ihrerseits zur Verstärkung des Signals weitere Elektronen freisetzt. Dieser Prozess wird mehrfach wiederholt, bis am Ende ein messbarer Strom an Elektronen auf der letzten Dynode detektiert werden kann.<sup>5</sup>

Nach der Detektion des selektierten  $m/z$ -Verhältnis wird dem nächsten  $m/z$ -Verhältnis die Passage des Quadrupols ermöglicht bis einzelne gewünschte Analyten detektiert wurden (*mass hopping*) oder der gesamte  $m/z$ -Bereich abgefahren wurde (*mass scanning*). Der vollständige Prozess von der Auswahl der Ionen im Quadrupol und dessen Passage bis hin zur Detektion dauert, abhängig von der gewünschten Integrationszeit pro Analyt, nur 10 bis 100 Millisekunden. Dies ermöglicht die quasi-simultane Detektion fast aller Elemente des Periodensystems mit Empfindlichkeiten bis in den Konzentrationsbereich von einigen Nanogramm Analyt pro Liter.

---

<sup>5</sup>Jedes Elektron, das aus einer Dynode herausgeschlagen wird, ist einzigartig. Der Detektor wird daher mit der Zeit verschlissen. Zur Verlängerung der Standzeit des SEV kann die beschriebene Verstärkungskaskade bei ausreichender Signalstärke daher auch schon nach der Hälfte der Dynoden durch Auslesen des generierten Analogsignals abgeschlossen werden (Analog-Modus). Bei zu geringer Signalintensität wird der Verstärkungsprozess über die weiteren Dynoden fortgesetzt und anschließend das Pulssignal nach der gesamten Verstärkungskaskade detektiert (Puls-Modus).

### 3.4 Kopplung von HPLC und ICP-MS

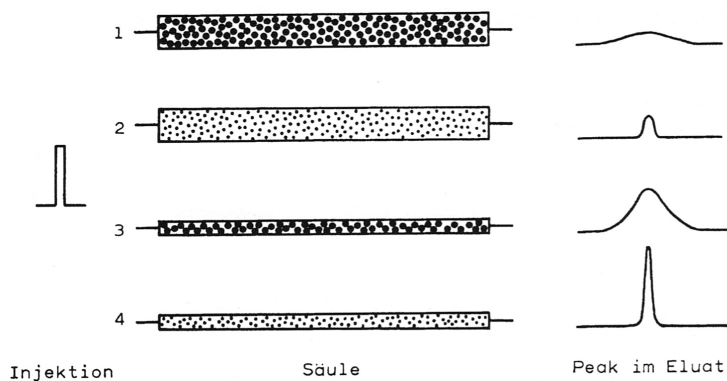
Aus analytischer Sichtweise ist es naheliegend die Methode zur effizienten Trennung von Stoffgemischen wie die HPLC mit einer nachweisstarken und robusten Methode der Elementanalytik wie der ICP-MS zu koppeln. Nach der in Abschnitt 3.3.1 erklärten Nomenklatur handelt es sich um eine *online*-Kopplung zweier Geräte, also um HPLC-ICP-MS. Der Auslass der Trennsäule kann in diesem Fall direkt (oder auch erst nach einem oder mehreren zwischengeschalteten Detektoren der HPLC) mit dem Zerstäuber der ICP-MS verbunden werden. Die Größenordnung des Volumensstroms an Eluent über die Trennsäule und die Aufnahme durch den ICP-MS-Zerstäuber liegen in der gleichen Größenordnung (zweistellige Mikroliter- bis einstellige Milliliterströme pro Minute). In einfachsten Fall wird also lediglich der HPLC-Fluss an den zur Aufrechterhaltung einer stabilen Verneblung durch den Zerstäuber notwendigen Fluss angepasst. Falls dies nicht möglich ist, z. B. wenn der Fluss über die Trennsäule nicht beliebig steigerbar ist, kann auch nach der Säule und vor dem Zerstäuber ein zusätzlicher Flüssigkeitsstrom eingespeist (T-Verbindungsstück mit *make-up*-Fluss) oder ein Zerstäuber für geringere Flussraten gewählt werden.

Im Fall einer Kopplung einer Kapillarelektrophorese (*capillary electrophoresis*, CE) als Trennmethode mit der ICP-MS als Nachweismethode muss indes wegen des sehr geringen Probenflusses (Nanoliter pro Minute) durch die Trennkapillare zwischen deren Ausgang und dem ICP-MS-Zerstäuber ein zusätzlicher Fluss eingespeist werden und ebenso der Stromkreis der CE-Trennung geschlossen werden. Diese Prozesse erfolgen im *Interface*, repräsentiert durch den ersten Bindestrich der CE-ICP-MS-Methode. Beispiele für die Anwendung der CE-ICP-MS-Methode zur Untersuchung der Komplexbildung zwischen Europium, Uran bzw. Gadolinium und Huminsäure mit Hilfe eines selbst gebauten *Interface*, auch zur Bestimmung von Komplexstabilitätskonstanten, sind publiziert.<sup>[92–94]</sup>

Beide Kopplungen (HPLC-ICP-MS und CE-ICP-MS) stellen gängige Methoden zur Analyse von Umweltproben dar. Im Rahmen dieser Arbeit wurde an einem Übersichtsartikel zum Einsatz von CE-ICP-MS zur Untersuchung von geologischen Proben und Umweltproben mitgearbeitet.<sup>[95]</sup>

Die Probe wird bei der HPLC üblicherweise in Form einer Injektion eines kleinen Volumens in das strömende Laufmittel aufgegeben. Diese Injektion erfolgt idealerweise unendlich schnell, sodass die aufgegebene Probenzone beliebig schmal wird. In Wirklichkeit wird die Probenzone durch die Dauer der Injektion selbst und andere Effekte verbreitert und erhält so ihren typischerweise gausförmigen Verlauf. Einen wichtigen Beitrag zur Peakverbreiterung liefert die Trennsäule selbst. Da sie aus Partikeln gepackt wird, müssen die Analytmoleküle die Partikel umströmen. Die un-

terschiedliche Länge möglicher Wege zur Umströmung führen hier zur Peakverbreiterung. Der Einfluss unterschiedlicher Säulendurchmesser bzw. unterschiedlich großer Partikel als Füllmaterial ist in Abb. 21 gezeigt.



**Abb. 21** Bei konstanter Säulenlänge hat sowohl die Korngröße des Packungsmaterials als auch der Durchmesser der Trennsäule selbst einen Einfluss auf die Peakform und damit auf die Trennleistung eines HPLC-Systems.<sup>[85]</sup>

## 4 Experimenteller Teil

### 4.1 Verwendeter Ton

Als natürlicher Ton wurde Opalinuston verwendet, der in Form mehrerer Bohrkerne von der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR) zur Verfügung gestellt wurde und aus dem Untertagelabor im Mont Terri in der Schweiz stammt (OPA BLT-14). Die Tonproben wurden vom Karlsruher Institut für Technologie (KIT) gemahlen und homogenisiert (Partikelgröße  $< 500 \mu\text{m}$ ) sowie anschließend an die Projektpartner verteilt.<sup>[96]</sup> Außerdem wurde Kaolinit KGa-1b (Georgia, USA), verkauft durch die Clay Minerals Society (Chantilly, USA), eingesetzt.

### 4.2 NMR

Zur Messung der wässrigen Proben wurden zunächst Norell®Standard-NMR-Röhrchen verwendet. Zur Vermeidung eines B-Untergrundsignals wurden zur Messung borhaltiger Proben NMR-Röhrchen aus Quarz der Firma Wilmad® mit 5 mm Durchmesser und der genormten Länge von 7 in (entspricht 17,78 cm) verwendet (Z562262-1Eq MW 11321, Batch MKBH7851). Die B NMR-Spektren wurden protonenentkoppelt aufgenommen ( $11\text{B}\{\text{H}\}$ ). Während der Messung wurden 512 Spektren akkumuliert.

### 4.3 MSE

#### 4.3.1 Aufbau der verwendeten HPLC-Apparatur

Agilent Serie 1100	Agilent Serie 1200
Lösemittelkabinett	Analytischer Fraktionensammler G1364C
Vakuumentgaser G1379A	Fluoreszenzdetektor G1321B
Kapillarpumpe G1376A	
Binäre Pumpe G1312A	
Automatischer Probengeber G1313A	
Säulenthermostat G1316A	
UV-Vis-Diodenarray-Detektor G1315B	

---

Verwendete Software: ChemStation for LC 3D Systems Rev.B.02.01-SR2 [260]

Werden für Analysen salzhaltige Eluenten verwendet, so wird insbesondere die HPLC-Pumpe stärker beansprucht als bei Eluenten ohne gelöste Feststoffe. Die Kolben, Dichtungen und Septen der Pumpköpfe unterliegen durch teilweise Auskristallisation der gelösten Anteile stärkerem Abrieb und Verschleiß. Um diese Prozesse abzumildern, besteht die Möglichkeit die Septen der Pumpköpfe mit einer Septumspülung zu hinteraspülen. Auf diese Weise werden aus dem dünnen verbleibenden Flüssigkeitsfilm des gepumpten Eluenten abgeschiedene Rückstände vom Spülmedium wieder gelöst und abtransportiert, bevor sie beim nächsten Kolbenhub der Pumpe Schaden verursachen würden. Üblicherweise wird empfohlen, das gleiche Medium für die Spüllösung zu nutzen, dass auch als Eluent eingesetzt wird. Zum einen wird es auskristallisierten Feststoff wieder lösen können und zum anderen wird der zu pumpende Eluent nicht durch den geringfügigen Übertritt der Spülflüssigkeit in den gepumpten Eluenten verunreinigt. Im Fall von Wasser als Spülmedium soll ihm zur Herabsetzung der Oberflächenspannung mit dem Ziel einer besseren Benetzung während der Spülung 10 Vol.-% Isopropanol zugesetzt werden.<sup>[97]</sup>

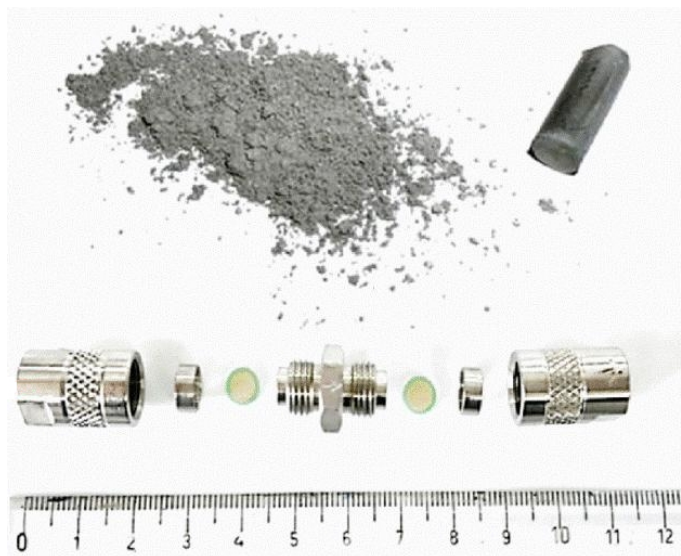
#### 4.3.2 Befüllen der Säulen

Zum Befüllen der Säulen mit Ton wurden zwei verschiedene Verfahren getestet: Das nasse Packen einer aufgeschlämmten Menge an Ton (Suspension oder *slurry*) sowie das trockene Packen. Das Befüllen der Säule mit einer Tonsuspension gestaltete sich wegen des geringen Innendurchmessers der Säulen als schwierig. Versuche, entweder am Säulenausgang einen Unterdruck anzulegen oder die Suspension durch Druck, z. B. mit Hilfe einer Kolbenspritze mit und ohne aufgesetzte Kanüle, in die Säule einzufüllen, erwiesen sich als nicht praktikabel. Auch das Einfüllen mit Hilfe eines auf den Säuleneingang aufschraubbaren Trichters war nicht zweckdienlich, da in damit durchgeführten MSE zunächst eingeschlossene Luftblasen aus den Säulen eluiert werden mussten und das mehrmalige Nachfüllen an aufgeschlämmtem Ton notwendig waren. Auch die in der Literatur für Ton-in-Wasser-Suspensionen beschriebene Thixotropie, also die Abnahme der Viskosität eines nichtnewtonschen Fluids unter Einwirkung von Scherkräften,<sup>[98]</sup> konnte nicht ausgenutzt werden. Darüber hinaus ist die exakte Bestimmung der in der Säule befindlichen Tonmenge beim nassen Packen ungenau und durch das Aufquellen der enthaltenen quellfähigen Tonminerale und der damit verbundenen Volumenänderung zusätzlich erschwert. Aus diesen Gründen wurde dem Packen der Säulen mit trockenem Packungsmaterial ohne vorherige Befeuchtung bzw. Quellung des Packungsmaterials in einem Lösemittel der Vorzug gegeben. Das Vorgehen orientiert sich an der Beschreibung von V. R. Meyer<sup>[85]</sup> bzw. J. Klawiter *et al.*<sup>[99]</sup>

Es gilt zu erwähnen, dass Teilchen mit einem Durchmesser kleiner als 20 µm wegen einer stattfindenden Aggregation zu Klümpchen nicht trocken gepackt werden können.<sup>[85]</sup> Eine solche Aggregation ist jedoch aus zwei Gründen nicht zu erwarten: Erstens wegen der Polydispersität des



Teilchendurchmessers und der unregelmäßigen Form der Tonteilchen (vgl. REM-Aufnahme in Abb. 31 auf S. 75). Und zweitens, im Fall der Ton-Sand-Gemische auch wegen der Zugabe des Sandes, der die Bildung von Agglomeraten zusätzlich verhindert. Abb. 22 zeigt sowohl Ton vor der Verwendung in einer MSE (lose rieselfähige Tonpartikel) als auch während des Experimentes durch die mobile Phase kompaktierten Ton, der nach einem MSE aus der Säule zurückgewonnen wurde. Außerdem ist eine vor dem Befüllen in ihre Einzelteile zerlegte HPLC-Säule (*guard column*, Upchurch Scientific, aufgebohrt auf 3,5 mm I.D.) gezeigt.



**Abb. 22** Opalinuston vor (oben links, vergrößert) und durch Quellung sowie den Eluentenfluss kompaktiert nach der Verwendung als Säulenfüllung (oben rechts, vergrößert). In Einzelteile zerlegte Säule.

Beim Versuch der Verwendung von reinem OPA als Säulenfüllung für die MSE sind die Säulen durch das Aufquellen des enthaltenen Tons beim Kontakt mit dem wässrigen Laufmittel nach kürzester Zeit nicht mehr nutzbar: Der notwendige Druck, um weiterhin Laufmittel durch die Säule zu pumpen, steigt von einigen Bar Gegendruck zu Beginn des Experimentes rapide auf über 200 bar, bevor anschließend die Säule komplett verblockt. Dieser Vorgang macht jegliche weitere Nutzung der Säule unmöglich. Säulen, bei denen der pulverförmige OPA vor dem Packen mit Quarzsand, der ohnehin im natürlichen OPA bereits in Mengen von etwa 20% enthalten ist (vgl. Tab. 12 auf S. 73), weiter verdünnt wird, können nach dem Packen bei geringem Fluss ( $< 10 \mu\text{L}/\text{min}$ ) mit Wasser gequollen und von enthaltener Luft befreit werden. Dieser Vorgang wird im weiteren Verlauf mit dem Begriff des „Einlaufens“ der Säule bezeichnet. Die so eingelaufenen Säulen sind jedoch weiterhin sehr empfindlich was Druckschwankungen angeht. Der Fluss der HPLC muss daher allmählich (etwa um  $1 \mu\text{L}/\text{min}$  pro Minute) gesteigert werden, um den üblichen Fluss für den Beginn der MSE von  $40 \mu\text{L}/\text{min}$  zu erreichen. In vielen Fällen wurde die Säule durch den Druckpuls der Injektion des HPLC-Probengebers unbrauchbar gemacht, teilweise bereits nach einigen wenigen

Injektionen, jedoch auch unvermittelt vor Abschluss umfangreicherer Messreihen. Da eine langsamere Injektion zu erheblich verbreiterten Peaks führt (vgl. Abschnitt 3.4), ist dieses Vorgehen für MSE mit Injektionen nur eine schlechte Alternative. Darüberhinaus ist bei der Durchführung von Frontalanalysen (s. Abschnitt 3.2.2) bei OPA- aber auch reinen Kaolinit-MSE die Zeit bis zur Sättigung der Säule mit dem Analyten und dessen Durchbruch deutlich zu lange. Zur Sättigung bei niedrigen Konzentrationen an Analyt im ppm-Bereich sind mehrere Stunden bis Tage notwendig, um den Durchbruch auf dem jeweiligen Konzentrationsniveau zu erreichen. Bei Konzentrationen, die zum schnelleren anfänglichen Durchbruch führen, ist das Zeitfenster von der Detektion dieses Durchbruchs bis zur vollständigen Sättigung der Säule zu klein: Die Säule wird durch den großen Schwall an Analyt für weitere Experimente unbrauchbar, sodass für jeden Schritt einer stufenförmigen Frontalanalyse eine neue Säule verwendet werden müsste. Dies stellt einen weiteren Grund für das Packen von mit Quarzsand verdünnten Tonsäulen dar.

Die Verdünnung des Opalinustons mit Quarzsand wurde mit Hilfe einer Zwischenverdünnung wie folgt hergestellt: 1,00 g Opalinuston wird zusammen mit 9,00 g Seesand in einem Kunststoffbehälter mit Schraubdeckel sowohl durch wiederholtes Schütteln als auch durch Rühren mit einem Spatel vermischt. Von dieser Zwischenverdünnung wird exakt ein Gramm entnommen und in einem neuen Behälter wiederum mit 9,00 g Seesand vermischt. Auf diese Weise erhält man eine Säulenfüllung mit einem Gehalt an OPA von 1 m-% zur Verwendung im Rahmen der MSE.

### 4.3.3 Bestimmung der Totzeit

Eine wichtige Größe zur Charakterisierung gepackter Säulen ist die lineare Fließgeschwindigkeit  $u$ . So sollte z. B. die Angabe der Trennstufenhöhe  $HETP$  wegen ihrer Abhängigkeit von der Fließgeschwindigkeit  $u$  immer zusammen erfolgen (vgl. hierzu Abschnitt 3.2.1).<sup>[85]</sup> Eine Bestimmung der Netto-Retentionszeit  $t'_{R_i}$  ist sogar ohne die Kenntnis der Totzeit unmöglich (s. Gl. 22). Die lineare Fließgeschwindigkeit  $u$  ist definiert als

$$u = \frac{L_c}{t_0} \quad (36)$$

$L_c$  Länge der Säule

$t_0$  Totzeit

Auch wenn der Fluss der mobilen Phase über die Säule z. B. durch Auswaage des über eine längere Zeit gesammelten Eluates sehr präzise möglich ist, kann hieraus *nicht* mit dem Säulenquerschnitt  $A_{quer}$  und dem Volumenstrom der mobilen Phase  $\dot{V}$  per

$$u = \frac{L_c}{t_0} = \frac{A_{quer} \cdot L_c}{A_{quer} \cdot t_0} \neq \frac{V_{Eluent} \cdot L_c}{\pi \cdot r_c^2 \cdot t} = \frac{\dot{V}}{\pi \cdot r_c^2 \cdot t} \quad (37)$$

auf die lineare Fließgeschwindigkeit geschlossen werden, da der Anteil der stationären Phase am geometrischen Inhalt des Säuleninnenvolumens unbekannt ist und zur obigen Ungleichheit führt.<sup>[85]</sup>

Zur Bestimmung der Totzeit einer  $t_0$  chromatographischen Säule misst man die Zeit von der Injektion bis zur Elution eines (detektierbaren) Inertmarkers im chromatographischen System mit Säule. Nur wenn die Markersubstanz definitiv mit der Fließgeschwindigkeit der mobilen Phase transportiert wurde, ist die Bestimmung der Totzeit verlässlich. Wird der Inertmarker innerhalb des Systems an einer oder mehreren Stellen retardiert, reagiert also nicht inert, so kommt es zu einer fälschlichen Erhöhung der Totzeit. Sollte die Markersubstanz von der stationären Phase ausgeschlossen werden, dann kommt es wiederum zu einer fälschlichen Erniedrigung der Totzeit.<sup>[85]</sup> Alternativ bestimmt man die Totzeit mit Hilfe der eines deuterierten Eluenten, der durch unterschiedlichen Brechungsindex vom undeuterierten Eluenten unterschieden werden kann oder mit einer Messserie von homologen Verbindungen und der Extrapolation zum nicht-retardierten nullten Homologen.<sup>[100,101]</sup>

#### 4.3.4 Porosität der Säulenpackung

Mit Hilfe der korrekt ermittelten Totzeit  $t_0$  kann dann anschließend die totale Porosität  $\varepsilon$  der Säulenpackung berechnet werden.<sup>[85]</sup> Anschaulich ist die totale Porosität  $\varepsilon$  der Bruchteil des gesamten Säulenvolumens, welcher von der mobilen Phase eingenommen wird:

$$\varepsilon = \frac{V_{Säule} - V_{Füllmaterial}}{V_{Säule}} \quad (38)$$

Zur experimentellen Bestimmung von  $\varepsilon$  erfolgt anhand der folgenden Formel:

$$\varepsilon = \frac{4 \cdot \dot{V} \cdot t_0}{d_c^2 \cdot \pi \cdot L_c} \quad (39)$$

$\dot{V}$  Volumenstrom der mobilen Phase

$d_c$  Innendurchmesser der Säule

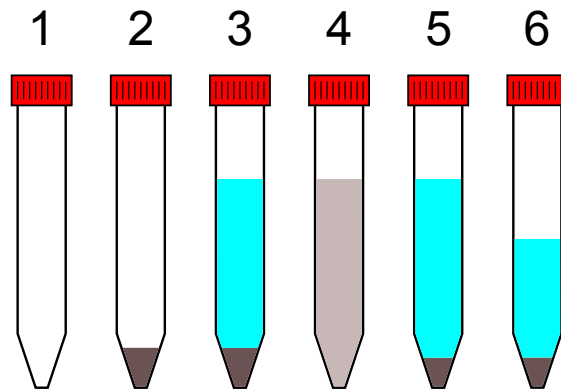
Gängige Werte für die Porosität chemisch gebundener Phasen (z. B. C<sub>18</sub>-Phase) liegen im Bereich zwischen 0,7 und 0,8 (ideal ca. 0,65). Werte oberhalb von 1 zeigen, dass die zur Bestimmung verwendete Substanz nicht mit der Geschwindigkeit der mobilen Phase wanderte, sondern geringfügig von dieser zurückgehalten wurde und demnach verzögert eluiert. Liegen die Werte hingegen unterhalb von 0,5, so wurde die Substanz von den Poren des Säulenmaterials ausgeschlossen und wanderte schneller als es der wahren Totzeit entspricht. In den beiden letzten Fällen gilt die Substanz als ungeeignet zur Bestimmung der Totzeit. Werden reines Silicagel oder unporöse Teilchen als stationäre Phase eingesetzt, so sind die Grenzen für eine stattfindene Rückhaltung des Inertmarkers bei 0,75 bzw. für den Ausschluss bei 0,4 zu ziehen.<sup>[85]</sup>

## 4.4 Batch-Versuche und deren Automatisierung

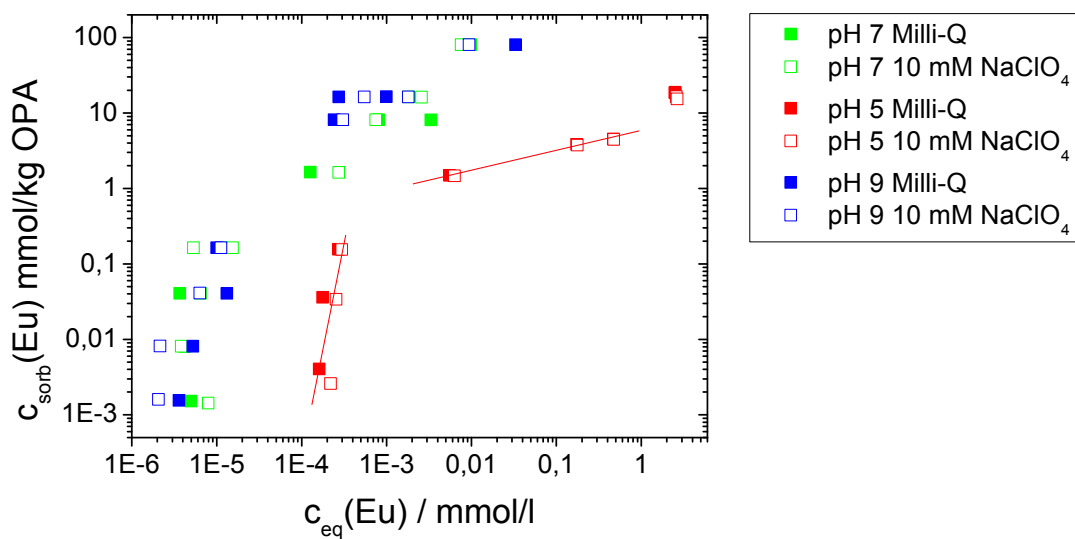
### 4.4.1 Ablauf von Batch-Experimenten

Im Bereich der Geochemie werden Batch-Experimente zur Untersuchung der Eigenschaften von Böden und Bodenbestandteilen, also auch Tonmineralien und Tongemischen, eingesetzt. Das im folgenden beschriebene Vorgehen ist in Abb. 23 gezeigt und wird im gesamten Forschungsverbund standardmäßig eingesetzt. Zunächst werden 40 mg des homogenisierten Tons in ein 15 ml-Zentrifugenröhrchen aus Polypropylen (PP) eingewogen. Anschließend werden 10 ml wässrige Matrix hinzugegeben. Somit beträgt der Feststoffanteil  $4 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ . Es erfolgt eine 72-stündige Konditionierung der verschlossenen Röhrchen im Horizontalschüttler. Nach dieser Konditionierung wird das Sorptiv (üblicherweise ein Metall in kationischer Form) sowie ggf. weitere Stoffe wie beispielsweise Konkurrenzkationen hinzugegeben. Danach erfolgt die Einstellung des gewünschten pH-Wertes mit 1 M bzw. 0,1 M Natronlauge oder Perchlorsäure und die erneute Äquilibrierung für 48 Stunden. Sobald nach meist mehrmaligem Einstellen und Äquilibrieren der Ziel-pH-Wert erreicht ist, werden die Proben zentrifugiert (10 min mit 10.000 U/min (entspricht 12.900 g) bei 25 °C). 3,33 ml des Überstandes werden mit 6,67 ml ICP-MS-Gemisch (300 µl 65 %-ige Salpetersäure, 10 µl interner Standard (10 ppm Ho und Sc), 6,36 ml Reinstwasser) versetzt. Die so vorbereiteten Proben können anschließend mittels ICP-MS vermessen werden.

Anhand der im jeweiligen Überstand bestimmten Gleichgewichtskonzentration an Metall  $c_{\text{eq}}$  kann die sorbierte Konzentration des Metalls  $c_{\text{sorb}}$  durch Differenzbildung mit der bekannten, am Anfang zugegebenen Konzentration, ermittelt werden. Hierbei werden zur Einstellung des pH-Wertes zugegebene Volumina an Säure bzw. Base pro Probe protokolliert und die resultierende Verdünnung bei der Auswertung berücksichtigt. Trägt man anschließend die sorbierte Konzentration  $c_{\text{sorb}}$  gegen die Gleichgewichtskonzentration  $c_{\text{eq}}$  auf, erhält man die zugehörige Sorptionsisotherme. Abb. 24 zeigt ein exemplarisches Ergebnis eines Batch-Experimentes.



**Abb. 23** Ablauf der Batch-Experimente (1: 15 ml-Zentrifugenröhrchen aus Polypropylen (PP), 2: Einwaage der Tonprobe, 3: Auffüllen mit Matrix sowie 72-stündige Äquilibration im Horizontalschüttler (nicht gezeigt) und anschließende Zugabe des Sorptivs, 4: Äquilibrationsschritt, 5: Zentrifugation, 6: Nach der Entnahme eines Aliquots an Zentrifugat).



**Abb. 24** Ergebnis eines selbst durchgeführten Batch-Experimentes zur Sorption von Europium an Opalinus-Ton bei den pH-Werten 5, 7 und 9 in Reinstwasser und 10 mM Natriumperchloratlösung in Form einer doppelt logarithmischen Auftragung der Adsorptionsisotherme.

#### 4.4.2 Automatisierung mit der Chemspeed-Plattform

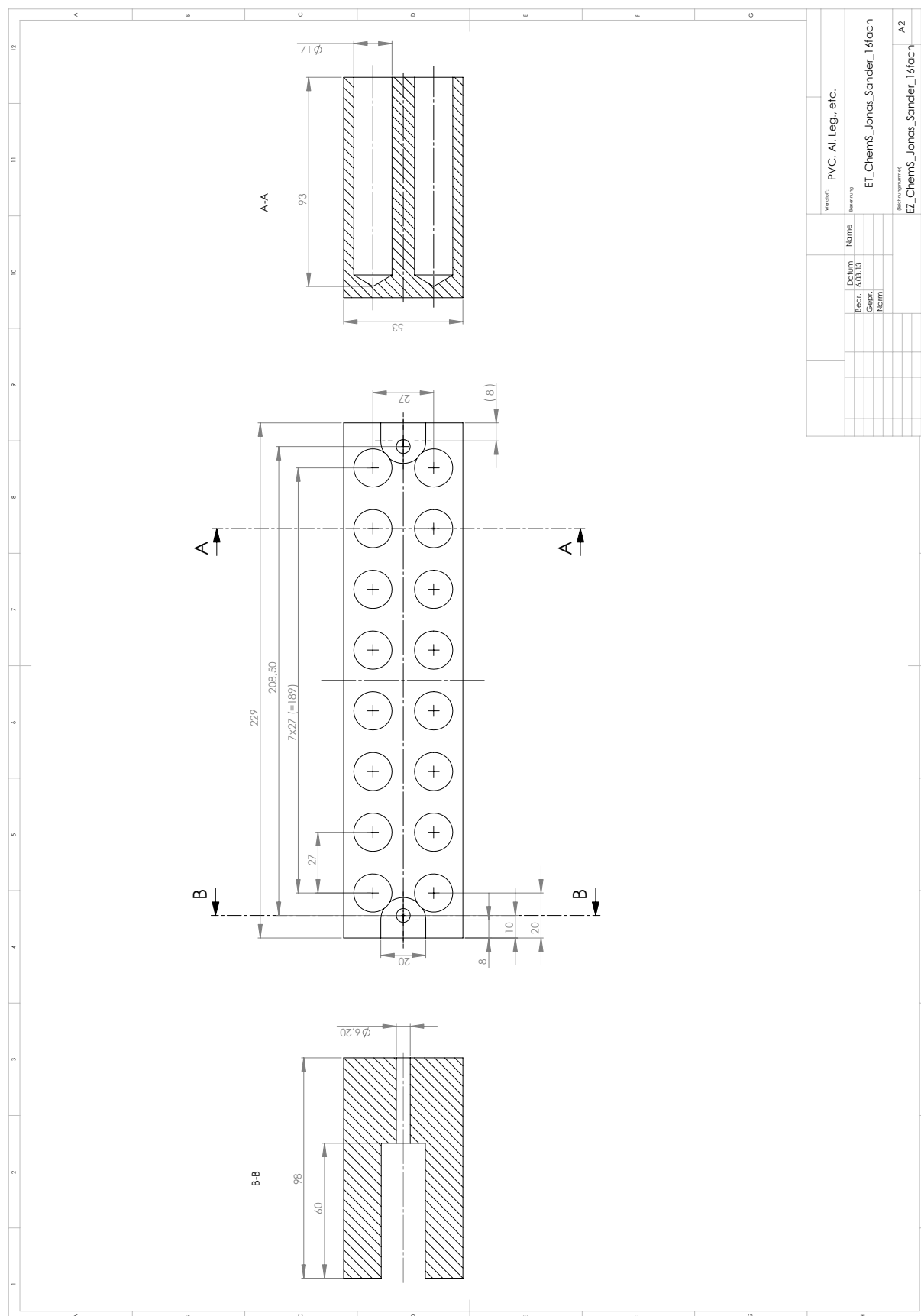
Der an der Universität des Saarlandes am Lehrstuhl für Technische Chemie verfügbare SLT 106 Syntheseroboter (Chemspeed, Schweiz) wurde verwendet, um eine Automatisierbarkeit der Batch-Versuche auszuloten. Nach der Aufrüstung mit einer Stahl-pH-Nadel und der zugehörigen Aktualisierung der Software kann ein Kanal des 4-Nadelkopfes zum Messen des pH-Wertes in Flüssigkeiten genutzt werden.

Mit der Feststoffdosiereinheit (*solid dispensing unit*, SDU), die in Abb. 25 gezeigt ist, können rieselfähige Feststoffe aus dem Vorratscontainer direkt in die Zentrifugenröhrchen der Batch-Versuche eingewogen werden. Die Bestimmung der dosierten Menge erfolgt durch Differenzwägung während der Dosierung.



**Abb. 25** Feststoffdosiereinheit (*solid dispensing unit*, SDU) des Chemspeed Syntheseroboters zur Abgabe von rieselfähigen Feststoffen direkt aus der Vorratsflasche unter Differenzwägung. Abdruck der Abbildung mit freundlicher Genehmigung der Chemspeed Technologies AG.

Von der Feinmechanischen Werkstatt wurde anhand des erstellten Konstruktionsplanes (s. Abb. 26) der Prototyp eines Probenhalters aus Kunststoff für  $2 \times 8$  15 ml-Probenröhrchen angefertigt. In Abb. 27 ist dieser Prototyp bestückt mit Zentrifugenröhrchen und eingebaut in den Syntheseroboter gezeigt.



**Abb. 26** Konstruktionsplan des Probenhalters aus Kunststoff für  $2 \times 8$  15 ml-Probenröhrchen.



**Abb. 27** Prototyp des Probenhalters aus Kunststoff für  $2 \times 8$  15 ml-Probenröhrchen im Probenraum des Syntheseroboters montiert und mit 16 Probenröhrchen bestückt.

Zur Messung der pH-Werte in den wässrigen Proben wurde eine Stahl-pH-Nadel angeschafft, die einen Kanal des 4-Nadel-Kopfes einnimmt und die automatisierte Erfassung des pH-Wertes in einer Probe ermöglicht. Die Nadel ist in Abb. 28 abgebildet. Sie kann mit der Gerätesoftware (Chemspeed AutoSuite) anhand einer üblichen Kalibrierung mit drei pH-Puffern verschiedener pH-Werte (4, 7 und 9) kalibriert werden.

Wegen eines Defektes der zunächst gelieferten und vom Servicepersonal des Herstellers installierten pH-Nadel musste diese zur Überprüfung des Austauschs im Rahmen der Gewährleistungspflicht des Herstellers in die Schweiz zurückgeschickt werden. Im Zuge der Überprüfung konnte nur noch der Defekt der Nadel festgestellt werden und eine Reparatur konnte nicht realisiert wer-



**Abb. 28** pH-Nadel zum Einbau in den Chemspeed Syntheseroboter zur automatisierten Messung des pH-Wertes. Abdruck der Abbildung mit freundlicher Genehmigung der Chemspeed Technologies AG.



den. Da diese speziellen pH-Nadeln nur auf Bestellung hergestellt werden, verzögerte sich die Fortsetzung der Experimente erheblich. Außerdem gab es beim Wiedereinführen der pH-Nadel nach Deutschland und den damit einhergehenden Zollformalitäten Probleme, die zu weiteren Verzögerungen führten.

Aufgrund einer Wegberufung und dem damit verbundenen Umzug der Plattform an eine weiter entfernte Universität war zudem eine weitergehende Nutzung des Chemspeed-Roboters während dieser Arbeit nicht mehr möglich. Aus diesem Grund wurde nach anderen Möglichkeiten gesucht, um einzelne Arbeitsschritte der Batchexperimente mit verbleibenden Mitteln zu automatisieren.

#### 4.4.3 Automatisierung der pH-Messung

Ein Cetac ASX-500 Probengeber (Seriennummer 019710ASX, Firmwareversion ASROM V1.7-L 6-18-96) wurde zur Automatisierung der pH-Messung der in 15 ml-Probenröhrchen enthaltenen wässrigen Proben umfunktioniert. Unter Verwendung von LabView 2012 (National Instruments, Version 12.0.1f5, Service Pack 1, 32-Bit) und eines RS232-USB-Adapters kann der Probengeber über die serielle Schnittstelle (COM-Port) angesteuert werden.

Ein pH-Meter (Hanna Instruments, Modell HI 2250) wurde mit einem USB-Kabel ebenfalls mit dem Steuerrechner verbunden und kann direkt über einen COM-Port angesprochen werden. Mit LabView können sowohl das Potential bzw. der pH-Wert der angeschlossenen Elektrode als auch die Temperatur des separaten Temperaturfühlers ausgelesen werden. Tabelle 8 zeigt die notwendigen Einstellungen der Kommunikationsparameter zur Ansteuerung der beiden Geräte über deren jeweilige serielle Schnittstelle.

Parameter	Probengeber	pH-Meter
COM-Port	5	6
Baud	9600	9600
Datenbits	8	8
Stopbits	1	1
Parität	keine	keine
Flusssteuerung	Xon / Xoff	keine

**Tab. 8** Softwareseitig einzustellende Kommunikationsparameter zur Ansteuerung des Cetac ASX-500 Probengebers und des Hanna Instruments HI 2250 pH-Meters bei der automatischen pH-Messung.

Die Nadelhalterung des Cetac Probengebers wurde durch eine Halterung zur Aufnahme einer handelsüblichen HI 1330 pH-Elektrode ausgetauscht. Diese Halterung wurde von der Feinmechanischen Werkstatt aus Teflon angefertigt. Die Signalleitung der pH-Elektrode wurde entlang des Bowdenzuges zur Ansteuerung der z-Achse des Probengeberkopfes verlegt.

Zwischen zwei Messungen wird die pH-Elektrode in der Spülstation des Probengebers mit Reinstwasser gereinigt. Mit der Peristaltikpumpe auf der Rückseite des Probengebers wird hierzu während des Spülschrittes (*rinse*-Befehl an Probengeber) Reinstwasser aus einem Vorratsbehälter im Gegenstrom von unten nach oben durch die Spülstation an der Nadel vorbei in ein Abfallgefäß gepumpt.

Um einen Einfluss der (Diffusions-) Überspannung bei der Messung von pH-Werten auszuschließen, wird die Messlösung während der Messung üblicherweise durch eine kreisförmige Bewegung der pH-Elektrode gerührt. Da dies in Verbindung mit dem verwendeten Roboterarm und den Zentrifugenröhrchen nicht möglich war, wurde stattdessen ein Mechanismus zum gleichzeitigen Schütteln aller in den Probenhaltern befindlichen Proben konstruiert. Der Motor belegt den vierten Stellplatz, sodass nur noch drei der Stellplätze für die 60er-Probenhalter genutzt werden können und bewegt die Proben über einen Exzentermechanismus kreisförmig in der horizontalen Ebene. Hierbei ist die Auslenkung klein genug gewählt, um mit der eintauchenden pH-Elektrode nicht die Wandungen der Probengefäße zu berühren. Die Einstellung der Rotationsgeschwindigkeit erfolgt über die Wahl der Spannung des Steckernetzteils des Motors zwischen 6 V und 12 V. Für die Messungen wurde eine Einstellung von 9 V per Drehschalter am Steckernetzteil gewählt.

Das mittels LabView entwickelte Programm dient zur automatischen Erfassung des pH-Wertes, des Elektrodenpotentials der pH-Elektrode und der Temperatur des separaten Temperaturfühlers sowie der Ansteuerung des Probengebers, in dessen Zugriffsbereich die zu messenden Proben in den üblichen  $5 \times 12$ -Probenhaltern in Sedimentröhrchen ohne Deckel stehen.

## 4.5 ICP-MS

### 4.5.1 Standard-Messroutine

Um flüssige Proben für die Messung mittels ICP-MS vorzubereiten, wird ein saurer pH-Wert eingestellt, um die Wandadsorption der zu quantifizierenden Metallkationen wirksam zu unterbinden. Daher werden 3,33 ml der klaren, wässrigen Probe ohne Feststoffanteil mit 6,67 ml ICP-MS-Gemisch (bestehend aus 300 µl 65 %-iger Salpetersäure, 10 µl internem Standard (je 10 mg/L Ho und Sc) und 6,36 ml Reinstwasser) versetzt und geschüttelt. Die so vorbereiteten Proben werden gemäß der Parameter des FullQuant-Modus gemessen (Tabelle 9).

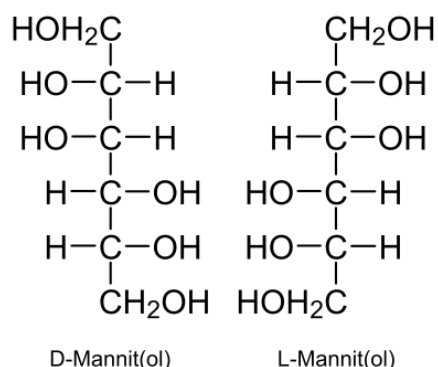
Parameter	Wert
Eingestrahlte RF-Energie	1550 W
Plasmagas	15 L/min
Trärgas	1,05 L/min
Hilfsgas	1,0 L/min
Zerstäuber	Glass Expansion MicroMist
Flüssigkeitsstrom	0,42 mL/min
Sprühkammertemperatur	2 °C
Verweilzeit pro Masse	100 ms
Wiederholmessungen	3 pro Isotop

**Tab. 9** Parameter der Agilent 7500cx ICP-MS für die Standard-Messroutine (FullQuant-Modus).

### 4.5.2 Bor-Messroutine

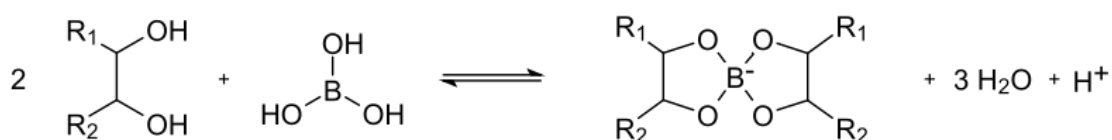
Allgemein zeigen Borate bei der Messung mittels ICP-MS ein schlechtes Ein- und Ausspülverhalten durch Anhaftung an Schläuchen und Wandungen, was sich in stark ausgeprägter Verschleppung äußert, wie sie auch teilweise bei anderen Elementen in saurem Milieu wie z. B. Iod<sup>[102]</sup> auftreten. Zur Quantifizierung von Iod war es möglich, die Abhängigkeit der Speziesverteilung vom pH-Wert und dem Redoxpotential auszunutzen und die Speziation von Iod derart zu beeinflussen, dass Metall- und Iodgehalte in einem einzigen Durchgang in saurem Milieu gemessen werden können.<sup>[102]</sup> Im Vorgriff auf die erzielten Ergebnisse (vgl. Abschnitt 5.5.1 auf S. 90) gelang es bei der Messung von Bor und Boraten nicht anhand eines einzigen Messprotokolls simultan Bor und die endlagerrelevanten Metallkationen in einem Messdurchgang bestimmen zu können.

Um überhaupt Boratgehalte in wässrigen Proben bestimmen zu können, muss ein ammoniakalisches Milieu vorhanden sein. Außerdem muss ein weiteres Reagenz, das Mannitol, ein von der Mannose abgeleiteter Zuckeralkohol (s. Abb. 29) zugegen sein.



**Abb. 29** Strukturformeln der D- und L-Form von Mannitol, einem von der Mannose abgeleiteten Zuckeralkohol.

Hiermit bilden Borsäure bzw. Borate einen bicyclischen Borsäure-Mannitol-Ester (s. Abb. 30). Der zugegebene Ammoniak bzw. das daraus mit Wasser gebildete Ammoniumhydroxid abstrahiert zum einen das eliminierte Proton und zwingt gemäß des Prinzips von Le Chatelier dadurch das Gleichgewicht auf die Seite des Esters. Zum anderen verhindert das resultierende basische Milieu eine Wandadsorption der (negativ geladenen) Borate.<sup>[103,104]</sup>



**Abb. 30** Ein 1,2,-Diol (z.B. Mannitol) reagiert mit Borsäure unter Abspaltung eines Protons und Wasser zu einem bicyclischen Borsäure-Ester. Im Fall des Mannitols als 1,2-Diol entsteht der Borsäure-Mannitol-Ester.

In Anlehnung an Wright und Fryer<sup>[103]</sup> sowie Sun *et al.*<sup>[104]</sup> wird als Spüllösung zwischen der Zuführung der einzelnen Proben eine 2,5 g/L Mannitollösung mit einer Ammoniakkonzentration von 0,1 M verwendet. Wie auch bei der Standard-Messroutine aus Abschnitt 4.5.1 werden 3,33 mL der Probe mit 6,67 mL einer Lösung angesetzt, die 2,5 g/L Mannitol und eine Ammoniakkonzentration von 0,1 M besitzt. Dieses ICP-MS-Gemisch für die Bor-Messung besitzt noch zusätzlich eine Massenkonzentration von 20 mg/L Beryllium als internem Standard für Bor. Die notwendigen Einwaagen für die Herstellung von jeweils einem Liter Spüllösung sowie fertigen ICP-MS-Gemisch sind in Tab. 10 zusammengefasst.

Substanz	Spüllösung	ICP-MS-Gemisch
Mannitol (als Feststoff)	2,50 g	2,50 g
Ammoniak (gelöst)	0,148 g	0,148 g
Beryllium (als ICP-MS Standard)	–	20 mg

**Tab. 10** Einwaagen bzw. Gehalte für den Ansatz von je 1 L Spüllösung und ICP-MS-Gemisch zur Messung der Borgehalte von flüssigen Proben.

Zur Vermeidung von Verschleppungen in oder aus anderen Messungen wurde für die ICP-MS-Messungen mit Bor ein separater Peristaltikpumpenschlauch verwendet, der ausschließlich bei der Messung von Bor eingesetzt wurde.

Tritt ammoniakalische Proben- oder Spüllösung der Bor-Messungen in Kontakt mit den sonst verwendeten salpetersauren Proben- oder Waschlösungen, so kann es zur Ausfällung von Ammoniumchlorid kommen. Dies würde eine Verstopfung der probenzuführenden Schläuche oder des Zerstäubers nach sich ziehen und zur Niederschlagsbildung in der Zerstäuber- und Zerstäuberkammer führen. In der Folge kann das Verstopfen des Abfallschlauches zu einem Rückstau in die Zerstäuberkammer führen. Aus diesem Grund muss die Probenzuleitung ab der Nadel des Probengebers, der Zerstäuber und die Zerstäuberkammer sowie der Abfallschlauch beim Übergang zwischen den Messroutinen zunächst mit pH-neutralem Reinstwasser gespült werden.

#### 4.5.3 Transienter Messmodus für Proben mit hoher Salinität

Zur Messung von hochsalinaren Proben wurde der Cetac ASX-500 Probengeber mit der Software HyperTerminal (Microsoft Corporation) direkt angesteuert. Die Befehle können entweder direkt über das *Terminal*-Programm an den Probengeber gesendet werden, um dann unmittelbar ausgeführt zu werden oder man speichert aufeinander folgende Befehle als Programm im internen Speicher des Probengebers ab. Das gespeicherte Programm kann dann mit dem run-z-Befehl aufgerufen werden und wird dann unmittelbar abgearbeitet. Tabelle 11 zeigt die möglichen Befehle, die zur Ansteuerung des Probengebers genutzt werden können. Die Ergebnisse der Methodenentwicklung und der Validierung sowie die Befehlsfolge zur transienten Messung werden unter Abschnitt 5.4 im Ergebnisteil ab S. 85 behandelt.

Befehl	Bedeutung (gültige Werte für jeweilige Variable in Klammer)
down= $x$	Nadel um $x$ mm absenken (0 bis 150 mm)
end	Programmende- und Speicherbefehl
home	Bewegt die x-, y- und z-Achse in die Ausgangsposition
load= $x$	Speichern als Programm Nr. $x$ (0 bis 9)
pause= $x$	Probengeber pausiert für $x$ Sekunden (0 bis 9999), während der Pause können keine weiteren Befehle empfangen werden
rinse	Nadel des Probengebers in Waschstation drei Mal auf und ab bewegen, die Peristaltikpumpe für das Spülwasser läuft hierbei automatisch
run= $x$	Zuvor gespeichertes Programm Nr. $x$ starten (0 bis 9)
std=1	Vorratsgefäß 1 (Spüllösung o.ä.) anfahren (1 bis 9)
tray= $xx$	Probenhalter mit $xx$ Plätzen verwenden (21, 24, 40, 60 oder 90)
tube= $x$ - $y$ - $zzz$	Position ( $x$ , $y$ ) anfahren, Nadel um $zzz$ mm absenken $x = 0$ stellt die erste Reihe und $y = 0$ die erste Spalte des Probenhalters dar
up	Zieht die Nadel in die höchste Position der z-Achse zurück
ver	Version der Firmware des Probengebers wird übermittelt

**Tab. 11** Befehle zur Ansteuerung des Cetac ASX-500 Probengebers, die mit einem *Terminal*-Programm über die serielle Schnittstelle übermittelt werden können. Das Gleichheitszeichen „=“ und der Bindestrich „-“ können gegeneinander ausgetauscht werden und sind gleichbedeutend.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

### 5.1 Charakterisierung des Modelltones

Der als Modellton von der BGR zur Verfügung gestellte und vom KIT homogenisierte sowie an die Projektpartner verteilte Modellton (OPA BLT-14)<sup>[96]</sup> wurde zunächst pulverdiffraktometrisch (XRD) charakterisiert. Die erhaltenen Phasenanteile sind in Tabelle 12 im Vergleich zur Messung des Modelltons BHE-241 aus dem Vorgängerprojekt sowie mit den gemittelten Ergebnissen der Bohrungen der Schweizer NAGRA am Standort Benken (Zürich Nordost).

Phase	Tonprobe		
	BLT-14	BHE-241	Benken <sup>[28]</sup>
Quarz	20	22	20±5
Calcit	18	19	16±10
Calcit-Mg	20	11	
Kaolinit-Serp.	17	20	17±6
Illit	20	24	18±6
Pyrit	0,9	1,6	1,1±1,0
Feldspat	unsicher		2±1
Chlorit IIb	unsicher		5±2
Nebenphasen	gerine Mengen		

**Tab. 12** Phasenanteile nach Rietveld-Verfeinerung der Pulverdiffraktogramme von Opalinuston-Proben der Chargen BHE-241 und BLT-14 im Vergleich mit den Mittelwerten der Nagra für Bohrungen in Benken (Opalinuston und Murchisonae-Schichten).

Außer den beiden Tonmineralien Kaolinit und Illit enthält BLT-14 zudem Quarz, Calcit und Magnesiumcalcit und geringe Mengen von Pyrit sowie geringe Anteile weiterer, nicht bestimmter, Nebenphasen. Vergleicht man den aktuellen Ton BLT-14 mit dem früheren Modellton BHE-241, so erkennt man eine Übereinstimmung aller Phasenanteile im Rahmen der Messungenauigkeit bis auf den deutlich höheren Magnesiumcalcitgehalt im neuen Modellton BLT-14.

Bei den durchgeführten Batch-Experimenten fiel beim Vergleich der beiden Opalinuston-Chargen auf, dass diese von unterschiedlichen Eigenschaften geprägt sind: Bereits optisch erkennbar ist die unterschiedliche Korngrößenverteilung der beiden Tonproben BHE-241 und BLT-14 sowie der

farbliche Unterschied (BHE bräunlicher, BLT-14 stärker graue Farbgebung; auch im Fall der Suspensionen des jeweiligen Tons in Wasser, die darüberhinaus auch ein unterschiedliches Sedimentationsverhalten aufwiesen).

Eine Probe des BLT-14 Tones wurde mit einem Rasterelektronenmikroskop untersucht. Ein Bild, das die Heterogenität der BLT-14-Charge besonders gut zeigt, ist in Abb. 31 dargestellt. Die schichtartige Struktur der enthaltenen Tonmineralien kann bei höherer Vergrößerung einer anderen Position in Abb. 32 erkannt werden.

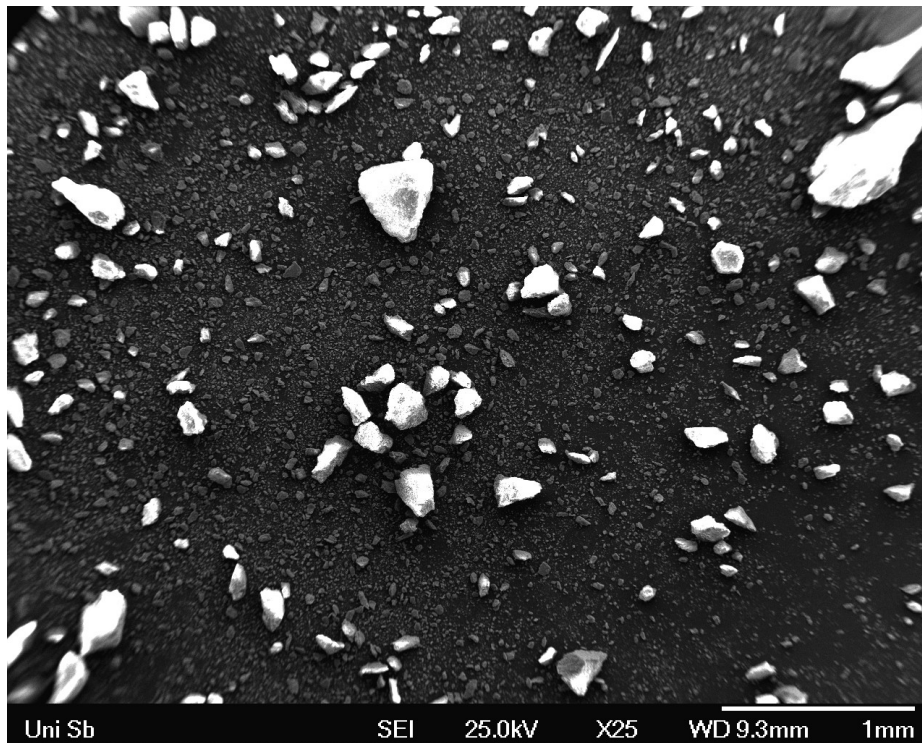
## 5.2 NMR-Spektroskopie

Im Fall der Komplexbildung zwischen Metallionen und Borat sollten, ähnlich wie von B. Gierczyk *et al.* für Oxaalkylborate veröffentlicht,<sup>[105]</sup> zunächst kernresonanzspektroskopische Methoden herangezogen werden. Erste eigene Untersuchungen zeigten, dass in Abhängigkeit des pH-Wertes einer Lösung von Borsäure in Reinstwasser im  $^{11}\text{B}$  NMR überlappende Signale bei unterschiedlichen chemischen Verschiebungen  $\delta$  zu finden sind (s. Abb. 33). Dies ist durch die in der Literatur dokumentierte Einstellung eines chemischen Gleichgewichtes zwischen den verschiedenen gearteten Borat-Anionen in wässriger Lösung zu erklären<sup>[55,59–61,106]</sup> und resultiert in einer pH-abhängigen Speziesverteilung. Diese pH-Abhängigkeit wurde auch von M. Borkowski *et al.* (s. Abb. 34) gezeigt.<sup>[107]</sup> Verschiedene in Lösung befindliche Boratanionen können demnach anhand von  $^{11}\text{B}$  NMR unterschieden werden. Eine Zuordnung der verschiedenen bei pH 8,5 auftretenden Boratspezies ist in Abb. 35 gezeigt.

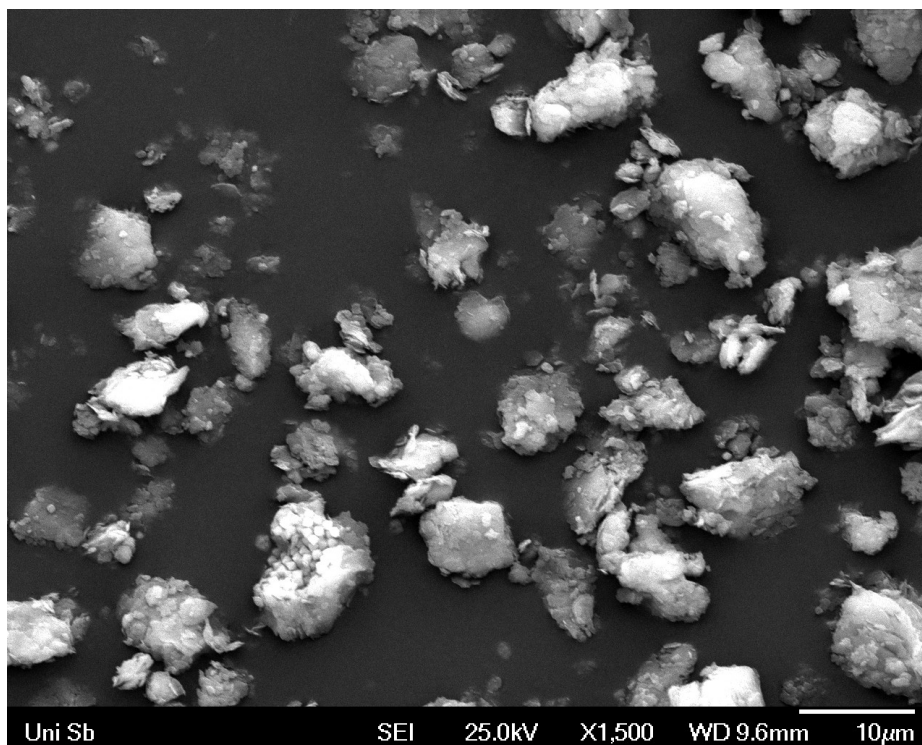
Eine nachfolgende Zugabe von dreiwertigem Europium in Form von wässrigem Europiumperchlorat zu einer solchen Borat-Lösung resultiert in einer Verschiebung des Signals im  $^{11}\text{B}$  NMR zu tieferem Feld (s. Abb. 36). Dies ist auf den Einfluss des paramagnetischen Europium-Kations in Wechselwirkung mit den B-Atomen zurückzuführen.<sup>[69,71,108]</sup> In bestimmten Fällen ist jedoch neben dieser Tieffeldverschiebung zusätzlich eine Änderung des Signalprofils (z. B. nur noch ein Signal statt mehrerer überlappender Einzelsignale) erkennbar, sodass offenbar eine vermeintlich statt findende Komplexierung des Europium-Kations durch anionische Borat-Spezies anhand von  $^{11}\text{B}$  NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden kann.

Allgemein können durch mehrdimensionale NMR-Methoden Informationen zur räumlichen Anordnung untersuchter Moleküle in Lösung (Struktur) erhalten werden. In weiteren Experimenten sollte zunächst die Konformation der Borat-Anionen in Lösung durch die Anwendung von

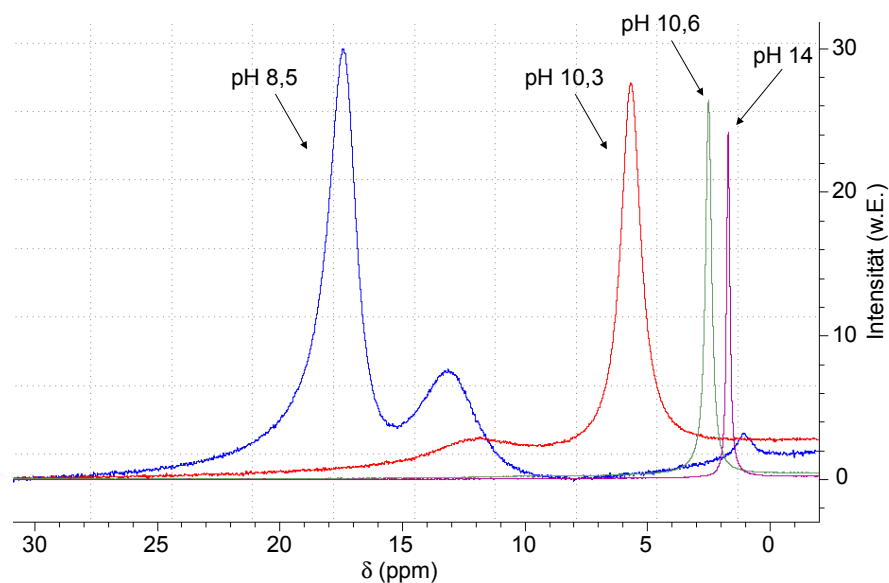




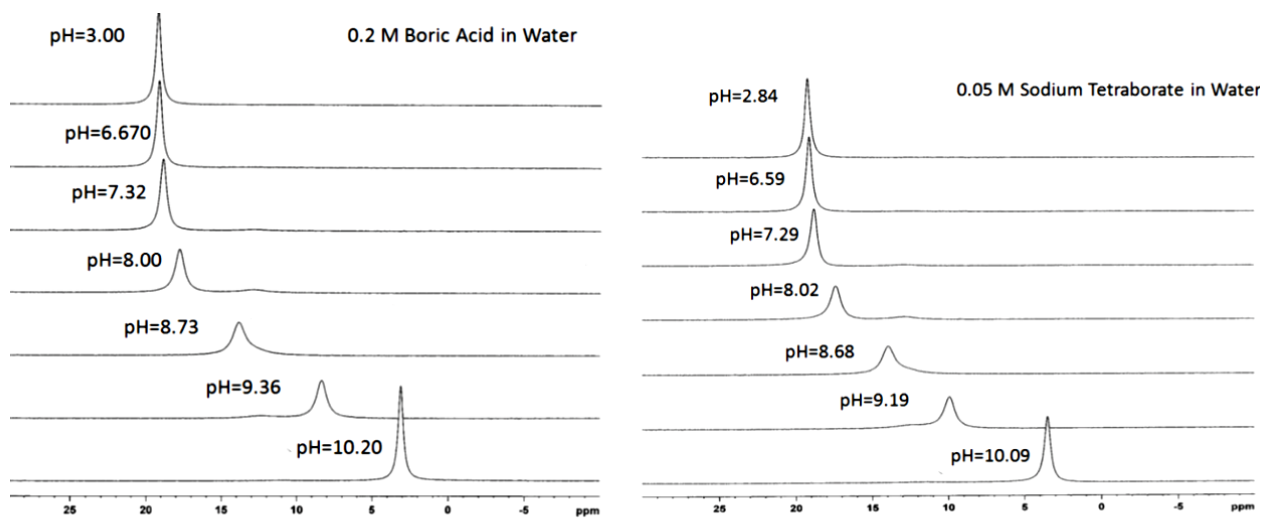
**Abb. 31** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Probe des BLT-14 Opalinustons bei 25-facher Vergrößerung.



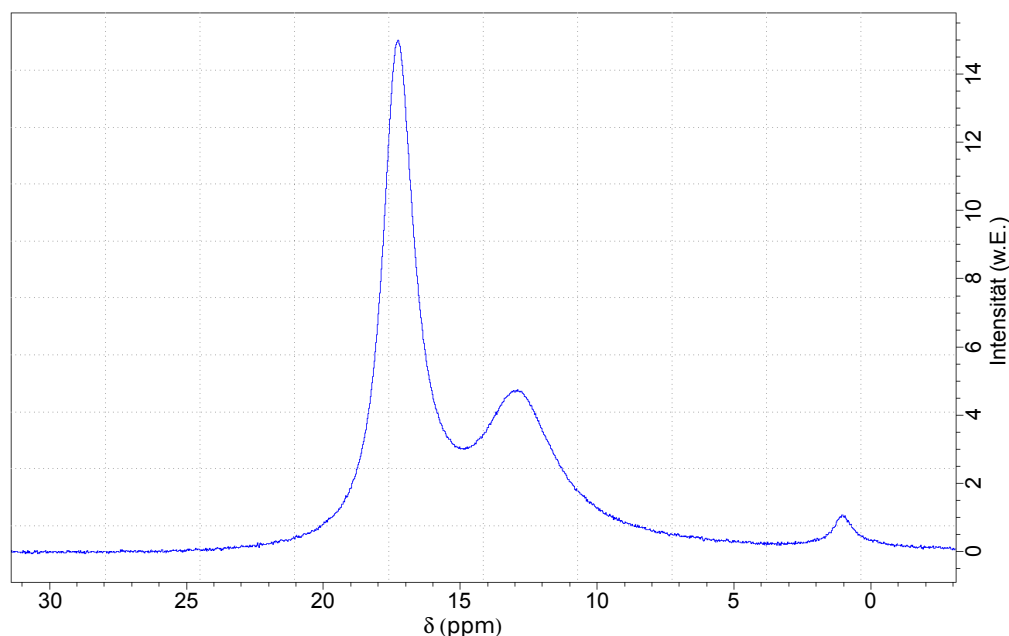
**Abb. 32** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Probe des BLT-14 Opalinustons bei 1500-facher Vergrößerung.



**Abb. 33**  $^{11}\text{B}$  NMR-Spektren (nicht normiert) von Borsäure  $\text{c}(\text{B}(\text{OH})_3) \approx 0,4 \text{ M}$  bei pH-Werten von 8,5 bis 14 (pH-Wert eingestellt mit 1 M Natronlauge).



**Abb. 34**  $^{11}\text{B}$  NMR-Spektren von 0,2 M Borsäure (links) und 0,05 M Natriumtetraborat (rechts) jeweils in Wasser gelöst (dies entspricht in beiden Fällen einer Borkonzentration von 0,2 M).<sup>[107]</sup>



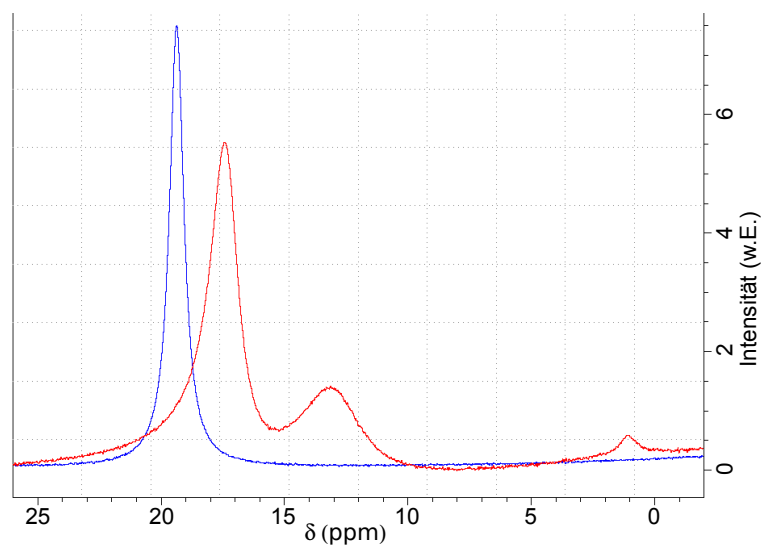
**Abb. 35** Vergrößerte Darstellung des  $^{11}\text{B}$  NMR-Spektrums einer 0,4 M Borsäurelösung bei pH 8,5 (Zuordnung der drei Signale zu den drei Spezies: Links:  $\text{B}(\text{OH})_3$ , Mitte:  $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})^{4-}$ , Rechts:  $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$ ).

2D-NMR-Methoden wie  $^{11}\text{B}$ - $^{11}\text{B}$  [109–113] und  $^{11}\text{B}$ - $^{17}\text{O}$  NMR <sup>6</sup> bzw. die der Europium-Borat-Komplexe (evtl. unter Ausnutzung von  $^{151}\text{Eu}$  bzw.  $^{153}\text{Eu}$  NMR in mehrdimensionalen Experimenten) abgeleitet werden.

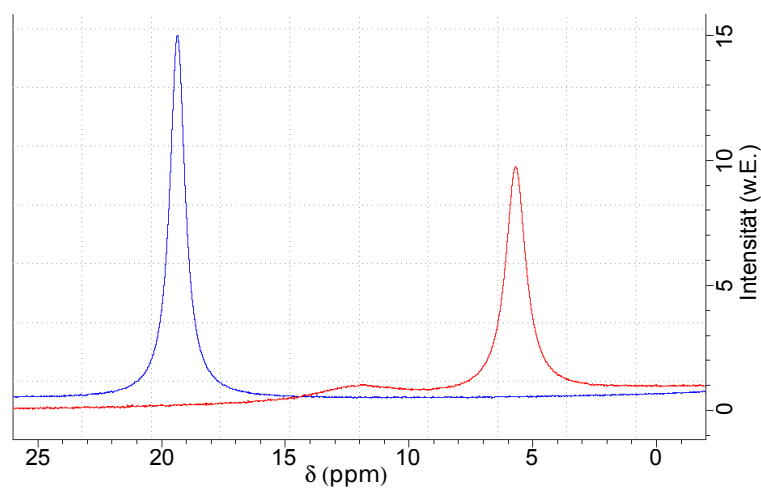
Mögliche Probleme in diesem Zusammenhang stellen neben dem Quadrupol-Effekt des Bor-Atoms die geringe natürliche Häufigkeit (0,037%) des NMR-aktiven  $^{17}\text{O}$  dar. Zur Verbesserung der Messempfindlichkeit besteht neben dem Erwerb von kommerziell verfügbarem  $^{17}\text{O}$ -angereichertem Wasser die Möglichkeit eine Anreicherung im Labor mit einfachen Methoden (langsames Abdampfen und anschließende fraktionierte Destillation) selbst vorzunehmen. [114]

Der Einfluss unterschiedlicher Ionenstärke auf die NMR-Untersuchungen wurde durch eine Versuchsreihe mit Variation der Ionenstärke bei gleichbleibender Borat-Konzentration in Lösung untersucht. Die Variation der  $\text{NaClO}_4$ -Konzentration hat bei konstantem pH-Wert keinen Einfluss auf die chemische Verschiebung  $\delta$  im  $^{11}\text{B}$  NMR zu haben. Mit steigender Ionenstärke ist lediglich eine Verschlechterung des Signal-Rausch-Verhältnis erkennbar bzw. stärker wahrnehmbares Rauschen in den  $^{11}\text{B}$  NMR-Spektren feststellbar.

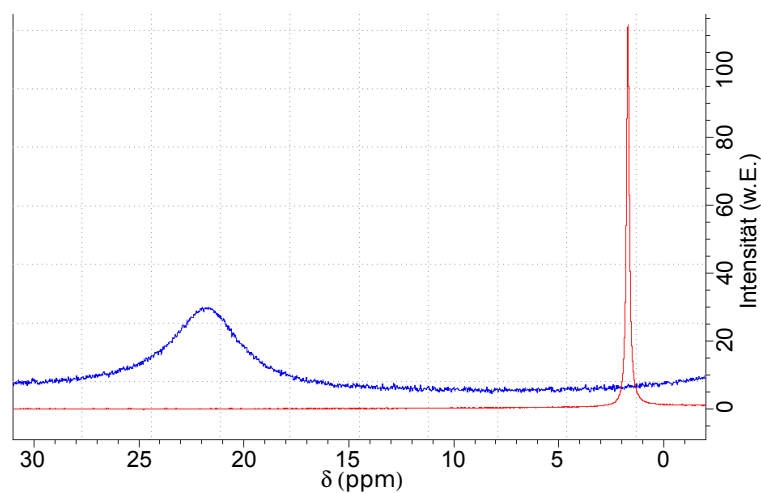
<sup>6</sup>Eine 2D-NMR-Messung  $^{11}\text{B}$ - $^{17}\text{O}$ , ähnlich wie sie zur Untersuchung von Borosilikat-Gläsern genutzt wird, [65–68] ist nach Rücksprache mit Herrn Dr. Josef Zapp (UdS) und der Firma Bruker prinzipiell möglich, kann jedoch wegen der eingeschränkten apparativen Ausstattung (BBO-6-Probenkopf (*broadband observe*,  $^1\text{H}$  decoupling probe) und Dreikanalsystem notwendig) nicht an der UdS durchgeführt werden.



(a) pH 8,5



(b) pH 10,6



(c) pH 14

**Abb. 36**  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren von Borsäure ( $n(\text{B}(\text{OH})_3) = 380 \mu\text{mol}$ ) bei verschiedenen pH-Werten ohne Europiumzusatz (rot) und nach Zugabe von je einem Äquivalent Europiumperchlorat ( $n(\text{Eu}) = 380 \mu\text{mol}$ ).

Dies kann durch die Akkumulation einer erhöhten Zahl von Spektren über die Zeit anhand der damit einhergehenden Steigerung der Empfindlichkeit ausgeglichen werden. Hierbei nimmt das elektronische Rauschen proportional zur Wurzel der Messzeit zu während die Signalintensität direkt proportional zur Messzeit ansteigt. Insgesamt ist die Verbesserung eines akkumulierten Spektrums bezüglich seines Signal-Rausch-Verhältnisses proportional zur Wurzel der Anzahl der akkumulierten Einzelspektren  $S/N \propto \sqrt{n}$ .<sup>[70]</sup>

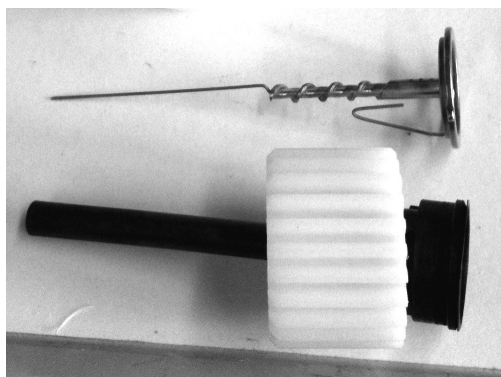
Um demnach zum Beispiel ein aufgrund erhöhter Salinität in der Probe verrauschtes Gesamtspektrum, das zunächst aus 16 Spektren akkumuliert wurde, signifikant zu verbessern, sind nicht nur einige zusätzliche Spektren nötig, sondern die Differenz der bereits akkumulierten Spektren zur nächsthöheren Quadratzahl. Im Beispiel müssen also weitere 9 Spektren ( $25 - 16 = 9$ ) zu den bestehenden Spektren akkumuliert werden. Somit können auch in hochsalinaren Matrices NMR-Spektren aufgenommen werden ggf. mit verlängerter Messzeit.

Zusammenfassend kann also die ( $^{11}\text{B}$ ) NMR-Spektroskopie als geeignet angesehen werden, um Boratspezies in wässriger Lösung und auch bei erhöhten Salinitäten zu untersuchen sowie die Komplexbildung von Boraten mit Europium genauer untersuchen zu können. Weiterführende Untersuchungen der Projektpartner bestätigen dies und zeigen, dass Polyborate (Tri- und Pentaborate) mit  $\text{Eu(III)}$ , und analog mit anderen dreiwertigen Lanthanoiden und Actinoiden, schwache Komplexe bilden ( $\lg\beta_{11} \approx 2$ ). Demzufolge spielen Borate in einem Endlager im leicht sauren bzw. neutralen Milieu im Vergleich zu anwesenden stärkeren Komplexbildnern wie Carbonat oder Hydroxid nur eine untergeordnete Rolle.<sup>[51,69]</sup>

## 5.3 Laborautomatisierung

### 5.3.1 Chemspeed-Plattform

Der erste Schritt der Batch-Experimente besteht in der Einwaage von 40 mg des zu untersuchenden Tones. Folglich musste zunächst die automatisierte Einwaage mit reproduzierbaren Ergebnissen realisiert werden. Am Anfang standen daher diverse Dosiertests mit unterschiedlichen Förderschnecken, die den rieselfähigen Ton mit der in Abb. 25 auf S. 64 gezeigten Feststoffdosiereinheit aus dem Vorratsgefäß in die Zentrifugenröhrchen abwägt. Beide Tonproben (BHE-241 sowie BLT-14) konnten am schnellsten und reproduzierbarsten mit der in Abb. 37 dargestellten Förderschnecke eingewogen werden.



**Abb. 37** Schneckentyp zur automatisierten Einwaage von BHE-241 bzw. BLT-14 Ton (oben) mit antistatischem Rieseltrichter (schwarz) und Schraubverschluss (weiß) zum Verschluss des Vorratsgefäßes (nicht gezeigt).

Bei einer Einwaage der üblichen 40 mg mit einem erlaubten Fehler von  $\pm 1$  mg pro Einwaage <sup>7</sup> konnte eine Serie von 16 Einwaagen ( $n = 16$ ) in 14 Minuten bei einem Mittelwert von  $t = 52 \pm 30$  s pro Einwaage durchgeführt werden. Hierbei wurde ein Mittelwert von  $m = 40,3 \pm 0,8$  mg realisiert.

Im Anschluss an die Einwaage des Tones muss die wässrige Matrix in die Zentrifugenröhrchen einpipettiert werden. Dies geschieht mit der Dosiernadel, die z. B. Reinstwasser aus einem Vorratsgefäß über eine in die Chemspeed-Plattform integrierte Spritzenpumpe aufnimmt und anschließend über ein Dreiwege-Ventil direkt über die Nadelspitze wieder abgibt. Inklusive der vorhergehenden Spülung der Nadel dauerte der Dosierschritt für  $16 \times 10$  ml insgesamt 14 Minuten.

Die gleiche Dosiernadel kann auch Flüssigkeiten aus Vorratsgefäßen entnehmen und anschließend (auch portionsweise) wieder abgeben. Der Vorgang ist in Abb. 38 dargestellt. Dieser Modus wurde zur Generierung der folgenden Konzentrationsserie (Duplikate) genutzt: 0,1  $\mu\text{g/L}$ ; 1  $\mu\text{g/L}$ ; 10  $\mu\text{g/L}$ ; 100  $\mu\text{g/L}$  und 1 mg/L; 10 mg/L; 100 mg/L; 1000 mg/L Europium (als Europiumperchloratlösung). Zur Pipettierung von 16 Proben der oben angegebenen Konzentrationen benötigte der Roboter 13 Minuten. Anschließend werden die nach wie vor im Rack befindlichen Proben geschüttelt (Vortex-Funktion 100 U/min gemäß Chemspeed-Software).

Nach dem Ablauf der Äquilibrierzeit ist der pH-Wert aller Proben zu ermitteln. Die Automatisierung dieses Arbeitsschrittes wurde ebenfalls realisiert. Die gemessenen pH-Werte werden anschließend nach ihrer Positionsnummer im Rack sortiert in einer Liste zur weiteren Verwendung gespeichert. Ausgehend vom ermittelten pH-Wert jeder Probe bestimmt sich anschließend die für

<sup>7</sup>Ein geringerer maximaler Fehler ist apparativ durchaus realisierbar. Die benötigte Zeit pro zu dosierender Tonprobe stiege dann entsprechend an. Aus früheren Untersuchungen mit OPA ist jedoch bekannt, dass eine Abweichung von  $\pm 1$  mg pro Einwaage bei den vorliegenden natürlichen Tonproben als ausreichend anzusehen ist. <sup>[13]</sup>



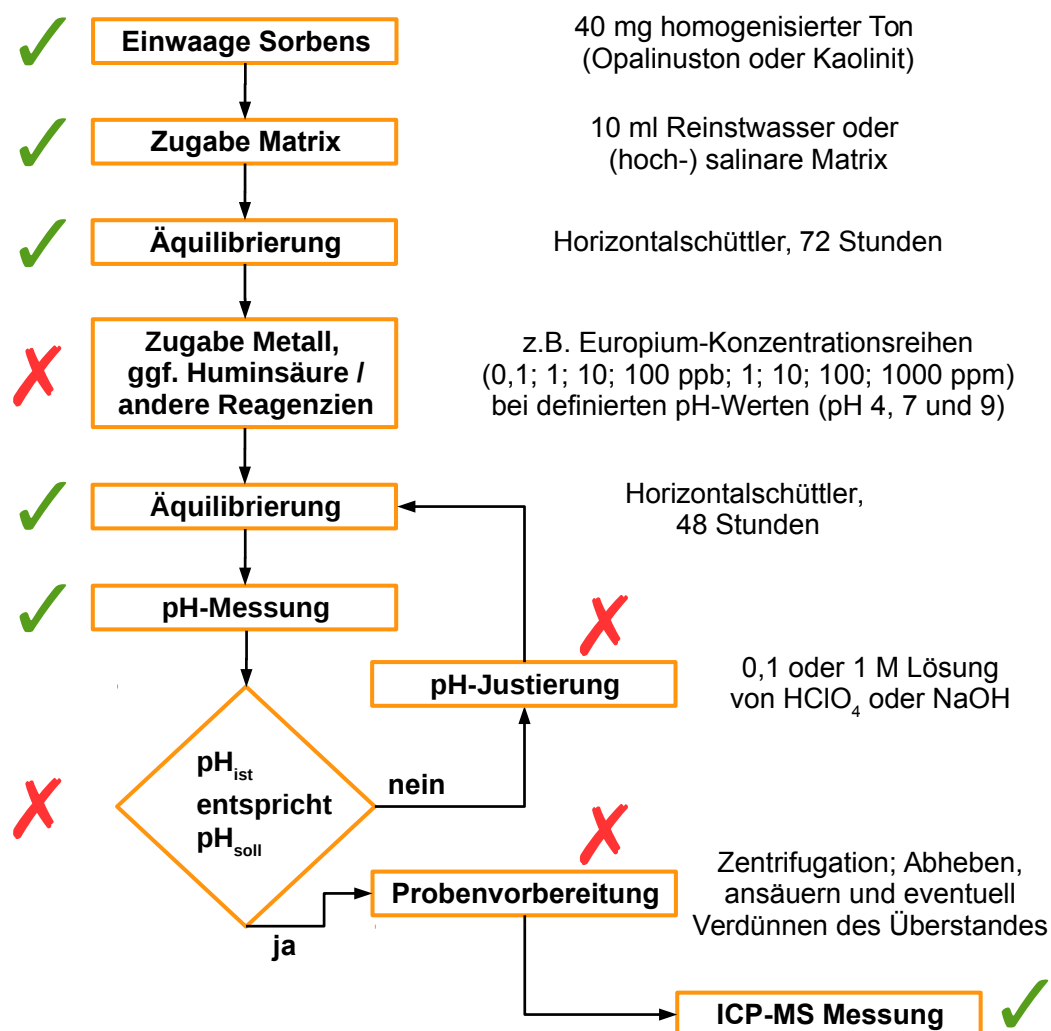
**Abb. 38** Dosiernadel des Chemspeed Syntheseroboters bei der Aspiration eines bestimmten Flüssigkeitsvolumens an Metallstandard aus einem Vorratsgefäß im standardmäßigen Probenrack.

den Ziel-pH-Wert notwendige Menge an zuzusetzender Salzsäure oder Natronlauge und deren jeweilige Konzentration (0,1 M oder 1 M). Dieser Dosierschritt konnte wegen der in Abschnitt 4.4.2 genannten Gründe nicht mehr realisiert werden. An ihn würde sich eine erneute Äquilibration unter Schütteln anschließen, bevor erneut der pH-Wert gemessen und mit dem Ziel-pH-Wert verglichen wird.

Die gesamte Arbeitszeit des Roboters zur Generierung der 16 Proben von der Einwaage bis zum Beginn des ersten Schüttelschrittes betrug 41 Minuten. Als grobe Abschätzung und als Mittelwert aus allen durchgeführten Schritten konnte eine Arbeitszeit von einer Minute pro Arbeitsschritt (Einwaage oder Dosierung der Matrix oder Einpipettieren einer Metallkonzentration) erzielt werden. In einigen der einzelnen Arbeitsschritte ist der Roboter also deutlich langsamer als ein Mensch, der den Arbeitsschritt manuell durchführt. Der wesentliche Vorteil besteht jedoch darin, dass der Roboter unbeaufsichtigt arbeitet so Personalressourcen freisetzt, die dann anderweitig sinnvoller genutzt werden können. Zudem kann der Roboter auch über Nacht oder am Wochenende Proben bearbeiten und so den Durchsatz insgesamt erhöhen.

Zu Beginn eines klassischen Batchversuches steht immer das Ansetzen zahlreicher Proben. Mit Hilfe der Chemspeed SLT 106 Plattform und der beschriebenen Modifizierung kann diese Präparation (Einwaage der Tonproben, Zugabe von Matrix und Metallkation in verschiedenen Konzen-

trationen sowie die anschließende Äquilibration) automatisiert durchgeführt werden. Eine Hochskalierung von den hier gehandhabten 16 Proben auf 160 Proben ist durch den Bau von weiteren Probenhaltern und deren Montage im Probenraum des Roboters problemlos möglich. Abb. 39 fasst die hinsichtlich der Chemspeed-Plattform erreichten Ergebnisse anhand des Fließschemas der Batch-Experimente anschaulich zusammen.



**Abb. 39** Darstellung des Ablaufs eines Batch-Experimentes als Fließschema sowie die Markierung der mit Hilfe der Chemspeed-Plattform im Rahmen dieser Arbeit automatisierten Arbeitsschritte (Haken) und der nicht mehr automatisierten Arbeitsschritte (Kreuz).

Zur Vervollständigung der ganzheitlichen Automatisierung von Batch-Versuchen müsste im Anschluss an die bereits realisierten Schritte die Zentrifugation der Proben und das Abheben des Überstandes sowie dessen Probenvorbereitung zur ICP-MS-Messung stehen.



Die Bestückung einer Zentrifuge und das automatisierte Abzentrifugieren des Überstandes vom Tonanteil am Ende eines Batch-Versuches kann ebenfalls anhand eines andockbaren Zentrifugen-Moduls vom Chemspeed-Roboter durchgeführt werden. Bei der nachfolgenden Probenvorbereitung zur ICP-MS-Messung handelt es sich lediglich um einfache Pipettierschritte (vgl. Abschnitt 4.4.1), die problemlos zu automatisieren wären. Außerdem ist auch die Thermostatisierung der Proben mit den vorhandenen Heiz- bzw. Kühlwasserkreisläufen möglich. Hierzu müsste jedoch ein anderer Aufbau für die Probenhalter erdacht und konstruiert werden, um das Heizmedium in deren Innern zirkulieren lassen zu können. Zudem ist es auch möglich, den gesamten Probenraum unter Schutzgas zu setzen, sodass ggf. auch anaerobe Tonproben gehandhabt werden könnten.

Bislang unberücksichtigt geblieben ist das Öffnen und Verschließen der Deckel der verwendeten Zentrifugenröhrchen. Diese müssten bei größeren Probenserien zur Verhinderung von Verdunstung während der Äquilibrierzeit und damit einhergehender Konzentrationsverfälschungen automatisch auf- und abgeschraubt werden. Dieser Arbeitsschritt erfolgte in den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimenten noch von Hand, kann aber mit einem kommerziell erhältlichen Aufsatz für den Roboterarm ebenfalls automatisiert werden.

Als abschließendes Urteil bleibt zu sagen, dass der genutzte oder generell auch ein vergleichbarer Roboter eine hilfreiche Arbeitsentlastung darstellt. Der Roboter kann dem wissenschaftlichen Personal stumpfsinnige Arbeit, wie das Ansetzen von Batchversuchen und die pH-Messung,<sup>8</sup> abnehmen und macht außerdem quasi keine Fehler während seines Betriebs. Die längere Dauer einzelner Arbeitsschritte wird durch den unbeaufsichtigten und automatisierten Betrieb mehr als aufgewogen und die gewonnene Zeit kann sinnvoller für die Konzipierung weiterer und die Auswertung durchgeführter Experimente genutzt werden. Spätestens jedoch, wenn ab einem gewissen Zeitpunkt zahlreiche Tonproben von realen Standorten innerhalb Deutschlands auf deren endlagerrelevante Eigenschaften hin untersucht werden sollen, wird an der robotergestützten Automatisierung der Batchversuche kein Weg mehr vorbei führen.

### 5.3.2 Automatische pH-Messung im Eigenbau

Im Rahmen der in Abschnitt 4.4 beschriebenen Batch-Versuche ist die regelmäßige Kontrolle der pH-Werte in den Zentrifugenröhrchen eine häufig wiederkehrender Arbeitsschritt. Ein realisiertes Teilziel der Laborautomatisierung in diesem Zusammenhang ist daher eine automatisierte Messung

---

<sup>8</sup>In den hier beschriebenen Experimenten wurde mit einfachen Matrices gearbeitet. Bei einer späteren Standortsuche sind auch komplizierte Tonporenwässer mit hohen Salzgehalten zu berücksichtigen. Dann sind gemessene pH-Werte anhand der geänderten Aktivität des Protons in der jeweiligen Matrix zu korrigieren. Die hierzu notwendigen Korrekturterme (vgl. hierzu M. Altmaier *et al.*<sup>[115]</sup>) können für jedes Paar bestehend aus pH-Elektrode und Matrix bestimmt werden, also auch für eine pH-Elektrode im Rahmen einer automatisierten Messung des pH-Wertes.

und Protokollierung der pH-Werte aller Proben eines Batches mit vorhandenen Mitteln, insbesondere nachdem der in Abschnitt 5.3.1 beschriebene Roboter nicht mehr länger an der Universität des Saarlandes zur Verfügung stand.

Nachdem das pH-Meter und der umgebaute Probengeber mit dem Steuerrechner verbunden sind, <sup>9</sup> kann in LabView die Steuersoftware gestartet werden. Ein Bildschirmfoto des laufenden Programms ist in Abb. 40 gezeigt. Zunächst ist die korrekte Schnittstelle (COM-Port) für die Ansteuerung des Probengebers bzw. des pH-Meters in der Benutzeroberfläche auszuwählen. Danach kann das Verzeichnis für die Speicherung der gemessenen pH-Werte ausgewählt und ein Dateiname vergeben werden. Außerdem kann die Anzahl der im Probenhalter vorhandenen und zu messenden Proben angegeben werden. Der Probenhalter ist im mittleren Teil der Benutzeroberfläche graphisch dargestellt. Für die Messung in den Probenröhrchen und die Spülung der pH-Elektrode in der Spülposition können unterschiedliche Eintauchtiefen in der Eingabemaske hinterlegt werden. Der Spülvorgang der pH-Elektrode mit Reinstwasser zwischen den einzelnen Proben und das Rühren während der pH-Messung wurden bereits im Abschnitt 4.4.3 ab S. 67 erläutert.

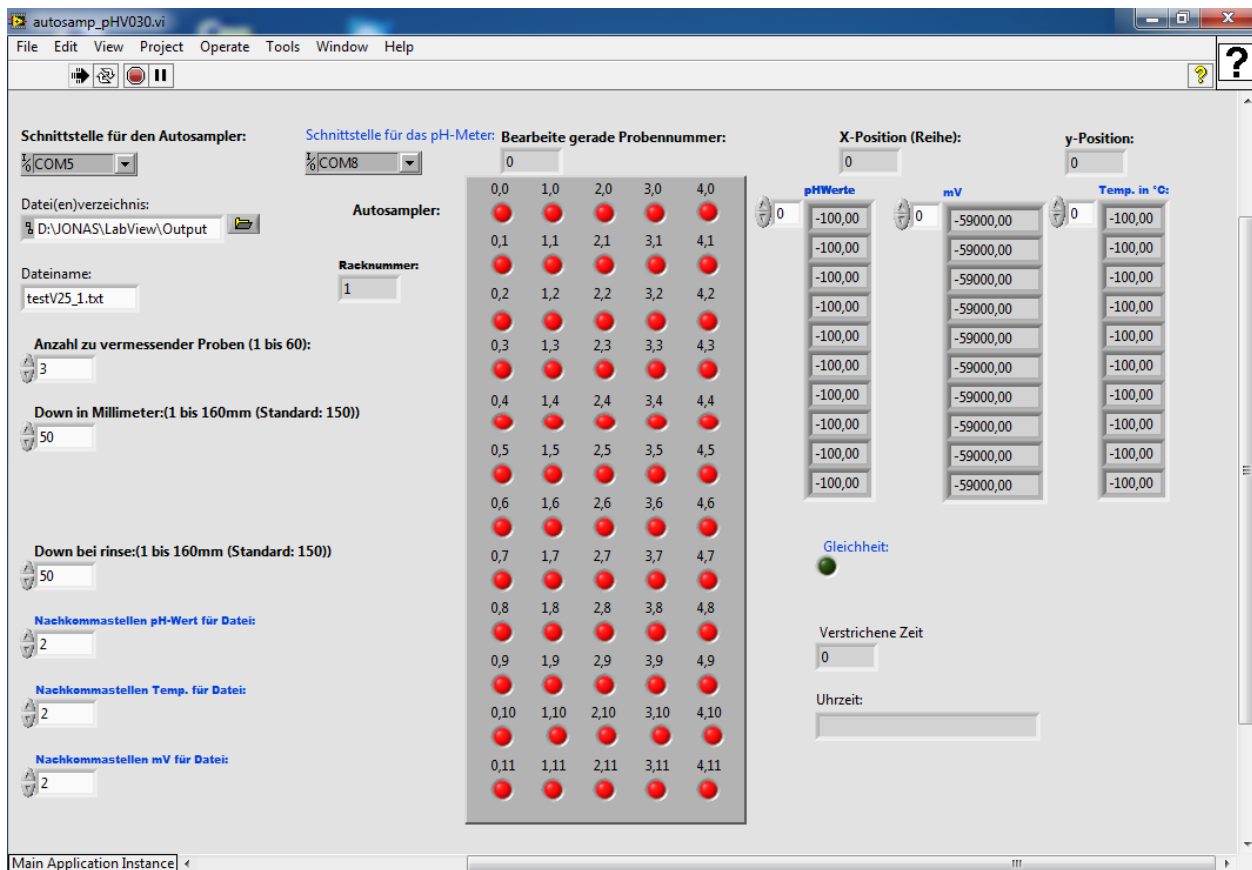
Durch einen Klick auf die *Run Application*-Schaltfläche wird die Messung gestartet. Es werden nun pH-, mV- und Temperaturwerte der Proben automatisch bestimmt und am ausgewählten Ort in einer Textdatei abgespeichert. Hierbei werden jeweils in kurzem zeitlichen Abstand zehn Messwerte hintereinander aufgenommen, die im rechten Teil der Benutzeroberfläche dargestellt werden. Erst wenn diese zehn Messwerte identisch sind, sich also mit der Zeit nicht mehr ändern (Messwert driftet nicht mehr), wird der finale Wert der Probe in die Textdatei geschrieben. Der Schwellwert, ab dem der Messwert als konstant angesehen wird, und die Wartezeit zwischen den Teilmessungen können global im Quelltext geändert werden, um so einen Kompromiss zwischen Wartezeit pro Probe und Genauigkeit des Messwertes erreichen zu können. Sollte innerhalb der gewählten Wartezeit kein konstantes Messsignal erreicht werden, so werden die zehn letzten Messwerte in die Datei geschrieben, um dem Benutzer im Nachhinein die Möglichkeit zu geben, das Ausmaß des Messwertdriftes beurteilen zu können. Anhand dieser Werte kann der Nutzer dann entscheiden, welche Proben mit unkonstantem pH-Wert er als ausreichend äquilibriert ansieht und welche Proben zur weiteren Stabilisierung des pH-Wertes im Horizontalschüttler äquilibriert werden sollen.

Zusammenfassend ermöglicht das realisierte LabView-Programm in Verbindung mit dem angeschlossenen pH-Meter und dem umgebauten Probengeber die Messung des pH-Wertes von bis zu 180 Proben (drei Probenhalter mit jeweils 60 Röhrchen) vollkommen automatisch. <sup>10</sup> Die wieder-

---

<sup>9</sup>Der Cetac ASX-500 Probengeber wird über einen Adapter serielle Schnittstelle – USB angeschlossen. Das Hanna Instruments HI 2250 pH-Meter besitzt einen USB-Anschluss, der vom PC automatisch als COM-Port gehandhabt wird. Die zu wählenden Verbindungseinstellungen sind in Tabelle 8 auf S. 67 aufgelistet.

<sup>10</sup>Die Zentrifugenröhrchen müssen vor der Messung von Hand aufgeschraubt und ohne Deckel in die Probenhalterung gestellt werden sowie nach der Messung vom Benutzer wieder mit den Deckeln verschlossen werden.



**Abb. 40** Bildschirmfoto des LabView-Programms zur automatisierten pH-Messung mit Hilfe des umgebauten Probengebers (Blaue Angaben beziehen sich auf das angeschlossene pH-Meter bzw. den gemessenen pH-Wert und fettgedruckte Angaben sind auf den Probengeber und dessen Bewegungsablauf bezogen).

kehrende manuelle pH-Messung im Rahmen der Batch-Versuche stellt bislang den Arbeitsschritt dar, welcher den Experimentator am meisten Zeit kostet. Diese anspruchslose Tätigkeit kann nun mit vorhandenen Mitteln automatisch und unbeaufsichtigt durchgeführt werden und erlaubt die sinnvollere Nutzung der gewonnenen Zeit.

## 5.4 Transienter ICP-MS-Messmodus

Hohe Salzgehalte, wie sie in den Porenwässern norddeutscher Tone vorkommen, sind für viele Messmethoden problematisch. Entweder führen die hohen Salinitäten zu verfälschten Messwerten oder zu erhöhtem Geräteverschleiß. Ein Beispiel für den ersten Fall stellt der pH-Wert einer salzhaltigen Lösung dar: Hier beeinflusst die große Zahl an gelösten Ionen die Aktivität des Protons in Lösung. In Folge muss der gemessene pH-Wert anhand der veränderten Aktivität des Protons rechnerisch korrigiert werden,<sup>[115]</sup> was je nach Konzentration und Natur der gelösten Salze bis zu einer ganzen pH-Einheit ausmachen kann. Ein Beispiel für stark erhöhten Verschleiß stellen Salzabla-

gerungen auf den Konen und im ICP-MS-Linsensystem dar, die während der direkten Messung salinarer Proben innerhalb kürzester Zeit abgeschieden werden.

Zur Abtrennung der salzhaltigen Matrix von den per ICP-MS zu quantifizierenden Analyten sind entweder Probenaufreinigungs- (*clean-up*) bzw. Aufkonzentrierungsschritte notwendig, die aufwändig für jedes Metall einzeln optimiert werden müssen,<sup>[116]</sup> oder es wird ein umständlicher, fehleranfälliger Matrixabtrennungsprozess genutzt. Bei der Bestimmung von Bruttokomplexstabilitätskonstanten ( $\lg \beta$ -Werten) kann auch ein Ultrafiltrationsschritt genutzt werden, welcher freies von komplexiertem Metall aufgrund ihres Größenunterschiedes zu trennen vermag.<sup>[34]</sup>

Alternativ zu den genannten Vorgehensweisen wurde zur Messung geringer Metallkonzentrationen in Anwesenheit hoher Salzgehalte eine transiente ICP-MS Messung entwickelt.<sup>[117]</sup> Hierbei können die hochsalinaren Proben ohne weitere Vorbereitung<sup>11</sup> zur Messung genutzt werden. Die transiente Messmethode bietet den Vorteil, dass jede einzelne Probe lediglich zehn Sekunden lang der ICP-MS zugeführt wird. Auf diese Weise wird ein zeitaufgelöstes, transientes (vorübergehendes) Signal detektiert. Darüberhinaus wird die angesaugte Probe durch den apparativen Aufbau vor dem Eintrag ins Plasma der ICP-MS zusätzlich *online* verdünnt. Durch dieses Vorgehen können zahlreiche Proben gemessen werden, bevor Salzablagerungen auf den Konen und im Linsensystem durch eine gründliche Reinigung entfernt werden müssen.

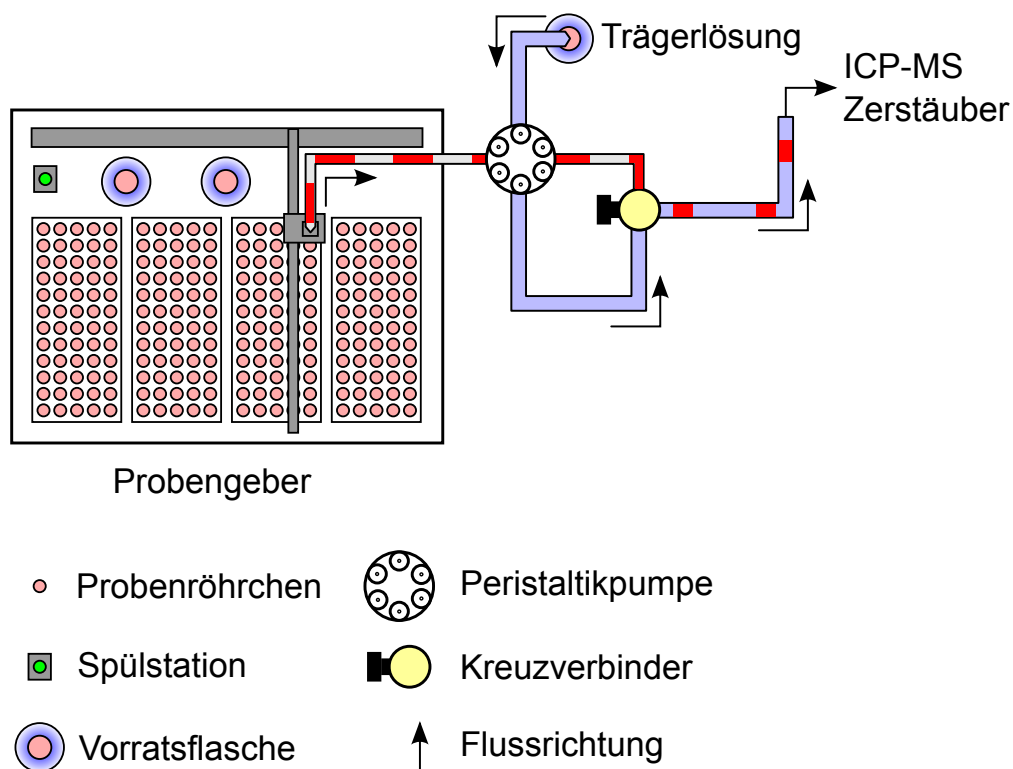
Parameter	Wert
Eingestrahlte RF-Energie	1550 W
Trärgas	1,05 L/min
Plasmagas	15 L/min
Verweilzeit pro Masse	100 ms

**Tab. 13** Parameter der Agilent 7500cx ICP-MS zur transienten Probenmessung.

Ein kommerziell erhältliches ICP-MS-Gerät (Agilent 7500cx, Agilent Santa Clara, USA) mit installiertem *high matrix introduction system* wurde zusammen mit dem Cetac ASX-500 Probengeber für die transiente Messung modifiziert. Die Betriebsparameter der ICP-MS sind in Tabelle 13 aufgelistet. Der Probengeber wird hierbei durch die Software HyperTerminal (Bestandteil des Windows XP® Betriebssystems, Microsoft Corporation, Redmond, USA) zunächst manuell programmiert. Das hochgeladene Programm kann anschließend gestartet werden. Es ist so programmiert, dass mit der Nadel des Probengebers jeweils für 10 Sekunden flüssige Probe aus dem Probenröhr-

<sup>11</sup> Abgesehen von der bei Batch-Versuchen ohnehin üblichen Abtrennung des Überstandes vom Ton durch Zentrifugation und der Zugabe von Salpetersäure und internem Standard für die ICP-MS-Messung (vgl. Abschnitt 4.4.1)

chen angesaugt wird. Dies entspricht dem in Abb. 41 gezeigten Momentanzustand. Die Probe wird mit der Peristaltikpumpe der ICP-MS gepumpt (Schlauchinnendurchmesser 0,57 mm). Nach dem Ansaugen der Probe fährt die Nadel jeweils in die Reinigungsstation (Dauer 5 Sekunden) sowie die Vorratsflasche des Probengebers mit Trägerlösung (ca. 3 %ige Salpetersäure in Reinstwasser). Die Zeitdauer für das Ansaugen der Spüllösung (Standardwert 90 Sekunden) kann je nach Salzkonzentration in der Probenmatrix auch noch erhöht werden. Als zusätzliche Verdünnung wird weitere Trägerlösung mit der Peristaltikpumpe (Schlauchinnendurchmesser dieses Pumpenschlauches 1,07 mm) über ein Kreuzstück mit der angesaugten Probe vermischt und anschließend in den Zerstäuber der ICP-MS geleitet.<sup>12</sup> Die Auswertung der so generierten zeitaufgelösten Signale erfolgt mit der Agilent ICP Mass Hunter workstation Software (Version B01.01). Der Peristaltikpumpenschlauch am Auslass der Zerstäuber kammer hat einen Innendurchmesser von 1,66 mm, der somit größer ist als die Summe der beiden Innendurchmesser der zufließenden Schläuche, um eine Flüssigkeitsansammlung in der Probenkammer wirksam zu verhindern.



**Abb. 41** Schematischer Aufbau zur transienten Probenmessung hochsalinarer Proben per ICP-MS. Der gezeigte Probengeber wird durch die HyperTerminal Software manuell programmiert. Das hochgeladene Programm kann dann ebenfalls anhand eines HyperTerminal-Befehls gestartet werden.

<sup>12</sup>Dieser zusätzliche Fluss hat auch den weiteren Vorteil, dass die Aerosolerzeugung stabil bleibt, wenn über die Nadel des Probengebers während der Bewegung außerhalb der Probenröhrchen bzw. Trägerlösung kurzfristig Luft angesaugt wird und in Form einer kleinen Luftblase zum Zerstäuber gelangt.

Tabelle 14 zeigt das Programm, das per HyperTerminal an den Probengeber gesendet werden muss, um im Anschluss sechs Proben transient messen zu können. Ein längeres Programm kann nicht programmiert bzw. in den Probengeber hochgeladen werden, da dessen interner Speicherplatz pro Einzelprogramm von 1000 Bytes sonst überschritten werden würde. Diese interne Begrenzung des Speichers pro Einzelprogramm kann nicht erweitert werden. Auch blieben Programmversuche aus einem Hauptprogramm andere Programmspeicherplätze in der Art von Subroutinen aufzurufen erfolglos.

In Anlehnung an die in Abschnitt 5.3.2 beschriebene Automatisierung der pH-Messung könnte dies jedoch problemlos durch direkte Ansteuerung des Probengebers per LabView (vom gleichen Rechner aus anstatt der Programmierung mit HyperTerminal) auf beliebig viele Proben und Probenträger erweitert werden. Ein weiterer Nachteil der ausgearbeiteten Vorgehensweise besteht darin, dass die Mittelung über drei Messwerte (Triplikate) und Berechnung der Standardabweichung der Messung sonst von der ICP-MS-Software automatisch durchgeführt wird. Im Fall der transienten Messung muss dies bislang noch manuell durchgeführt werden. Auch dieser Vorgang könnte jedoch einfach in ein LabView-Programm integriert werden.

Die entwickelte und optimierte Methode zur transienten Messung hochsalinarer Proben wird mittlerweile routinemäßig für das Forschungsprojekt eingesetzt und wurde erfolgreich in *Talanta* publiziert. Anhand von pH-Kanten in Natriumperchlorat-Lösung wurde diese transiente Messung in der Veröffentlichung mit der herkömmlichen ICP-MS Messung verglichen, wobei die beiden Verfahren sehr gute Übereinstimmungen und vergleichbare Sensitivitäten zeigen.<sup>[117]</sup> Erst bei höheren Salinitäten (Vergleich zwischen 1 mol/L und 5 mol/L Kochsalz) fällt auf, dass es bedingt durch stark unterschiedliche Konzentrationen des Analyten und des internen Standards zu verschiedenen großen Effekten der Signalunterdrückung durch die gesteigerten Salzkonzentrationen in der Matrix und damit Differenzen in den Sensitivitäten kommt.<sup>[117]</sup> Davon abgesehen zeigen die Ergebnisse zwischen transienter Messung im Vergleich mit Proben nach einem zuvor optimierten *clean-up*-Schritt mit Ionenaustauscherharzen ebenso gute Übereinstimmungen.<sup>[116]</sup> Somit kann anhand der Vergleiche mit diesen Methoden davon ausgegangen werden, dass die transiente Methode valide Ergebnisse liefert.

Ferner bietet die transiente Methode den Vorteil, dass keine weiteren Geräte und Bauteile angeschafft werden müssen und die Umrüstung im wesentlichen im Austausch der Verschlauchung der Probenzufuhr besteht. Das oberhalb beschriebene Verfahren kann mit der vorhandenen Standard-Ausstattung einer Agilent ICP-MS realisiert werden.

Befehl	Bedeutung
load-8	Speichern als Programm Nr. 8
tray=60	Probenhalter mit 60 Plätzen
home	Nadel in Ausgangsposition bringen
std=1	Vorratsgefäß 1 (Spüllösung) anfahren
down=150	Nadel um 150 mm absenken
pause=30	30 Sekunden lang Spüllösung ansaugen
tube=0-0-150	Position (0,0) anfahren, Nadel um 150 mm absenken
pause=10	10 Sekunden lang Probe ansaugen
rinse	Nadel in Spülstation mehrmals auf und ab bewegen
std=1   down=150   pause=90	s. o. (Befehle als Platzgründen zusammengefasst)
tube=0-1-150	Position (0,1) anfahren, Nadel um 150 mm absenken
pause=10   rinse   std=1   down=150   pause=90	s. o.
tube=0-2-150	Position (0,2) anfahren, Nadel um 150 mm absenken
pause=10   rinse   std=1   down=150   pause=90	s. o.
tube=0-3-150	Position (0,3) anfahren, Nadel um 150 mm absenken
pause=10   rinse   std=1   down=150   pause=90	s. o.
tube=0-4-150	Position (0,4) anfahren, Nadel um 150 mm absenken
pause=10   rinse   std=1   down=150   pause=90	s. o.
tube=0-5-150	s. o.
pause=10   rinse   std=1   down=150	s. o.
end	Programmende- und Speicherbefehl

**Tab. 14** Programm mit Bewegungen des Probengebers zur Aufnahme transienter Messungen von sechs Proben in Verbindung mit zeitaufgelöster ICP-MS-Datenaufzeichnung.

Im Gegensatz zur transienten Methode muss bei der standardmäßigen Messmethode während mehrerer Minuten unverdünnte Probenflüssigkeit über den Probengeber und die Peristaltikpumpe in das Plasma gepumpt werden. Erst wenn die Probe hierdurch in das System eingespült wurde und ein Stabilisierungsintervall abgewartet wurde, werden die Messpunkte aufgenommen. Das insgesamt eingetragene Probenvolumen liegt hierbei im Bereich einiger Milliliter und führt im Fall von stark salzhaltigen Proben schnell zu Ablagerungen und Salzkrusten in der Zerstäuberchamber sowie auf den Konen der ICP-MS. Bei der transienten Messmethode hingegen wird ein um den Faktor 10 bis 20 geringes Volumen an Probe in das Plasma eingebracht.<sup>13</sup> Diese Tatsache ermöglicht die Messung zahlreicher salzhaltiger Proben in Folge mit Salzkonzentrationen bis zu 5 mol/L Kochsalz bei erheblich reduziertem Verschleiß des ICP-MS-Systems.<sup>[117]</sup>

## 5.5 Bor und Borat-Spezies

### 5.5.1 Messprotokoll zur Messung von Bor mittels ICP-MS

Zur Quantifizierung von Borgehalten in flüssigen Proben per ICP-MS wurde ein Messprotokoll ausgearbeitet und in Batchversuchen im binären System Borat-OPA angewendet. Die Zusammensetzungen der verwendeten Lösungen und die Durchführung der ICP-MS-Messung wurden bereits in Abschnitt 4.5.2 beschrieben.

Wünschenswert und ideal wäre ein einziges Messprotokoll zur Messung von Bor und den im jeweiligen Batch untersuchten Metallen in einem Arbeitsschritt. Das oberhalb in Abschnitt 4.5.2 für Bor beschriebene Messprotokoll ist jedoch zwingend auf einen basischen pH-Wert angewiesen, während das sonst zur Quantifizierung von Metallgehalten gültige Messprotokoll einen sauren pH-Wert zur Unterdrückung etwaiger Wandadsorption der Metallkationen vorsieht. Eine Vereinbarkeit der Quantifizierung sowohl von Bor als auch von Metallen im Rahmen eines einzigen Messprotokolls ist daher leider nicht umsetzbar<sup>14</sup> und Quantifizierungen von Bor bedürfen der separaten Probenvorbereitung und Messung wie in Abschnitt 4.5.2 beschrieben.

<sup>13</sup>Der Umfang der Peristaltikpumpe beträgt 12,6 cm, gemessen um die Auflagenfläche des Schlauches auf den Rollen der Pumpe, vgl. Abb.41. Der verwendete Probenschlauch hat einen Schlauchinnendurchmesser von 0,57 mm und die Pumpe dreht sich mit Umdrehungen pro Minute, sodass insgesamt ein Probenvolumen von  $12,6 \text{ cm} \cdot 1/4 \pi \cdot (0,57 \text{ mm})^2 \cdot 0,1 \text{ min}^{-1} \approx 3,2 \mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$  in das Plasma gelangt.

<sup>14</sup>Eine nicht untersuchte Möglichkeit für ein einziges Messprotokoll, das die gleichzeitige Messung von Bor und der Metalle in einem einzigen Durchgang im sauren Milieu erlauben würde, besteht in der Verwendung von Phosphorsäure für die Probenvorbereitung. Dieser Ansatz wurde nicht verfolgt, da Phosphorsäure üblicherweise nicht zur Ansäuerung von Proben für die Messung mittels ICP-MS genutzt wird. Daher hätte für alle relevanten Metalle eine Überprüfung von Phosphorsäure auf deren Eignung als Probenbestandteil erfolgen müssen, was in keinem Zusammenhang zum erwarteten Nutzen gestanden hätte. Außerdem wurde im Verlauf des Projektes das Arbeitspaket, welches die Untersuchung von Bor und Borat-Spezies beinhaltetete, nach Absprache von Projektpartnern mit besser geeigneter apparativer Ausstattung übernommen.



Im vorliegenden Fall wurde das Messprotokoll erfolgreich eingesetzt, um Bor per ICP-MS ab Konzentrationen von  $0,5 \pm 0,2$  ppb sicher nachweisen (*limit of detection, LOD*) und ab  $0,6 \pm 0,3$  ppb quantifizieren zu können (*limit of quantification, LOQ*). Hierbei wurden LOD und LOQ anhand von Wiederholmessungen der Blind-Lösungen gemäß

$$\text{LOD} = \bar{x}_{\text{Blind}} + 3 \cdot \sigma_{\text{Blind}} \quad (40)$$

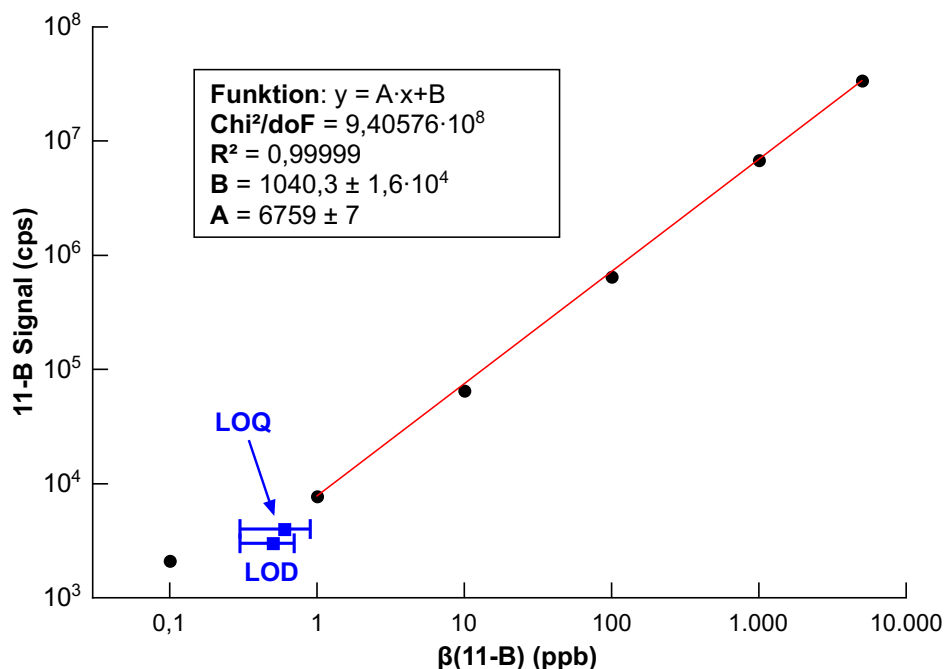
$$\text{LOQ} = \bar{x}_{\text{Blind}} + 10 \cdot \sigma_{\text{Blind}} \quad (41)$$

$$(42)$$

aus dem Mittelwert der Wiederholmessungen  $\bar{x}_{\text{Blind}}$  und der zugehörigen Standardabweichung  $\sigma_{\text{Blind}}$  bestimmt. Eine beispielhafte Kalibriergerade ist zusammen mit den entsprechenden Güteparametern der linearen Regression in Abb. 42 dargestellt. Als interner Standard wurde Beryllium verwendet. Die unvermeidbare Variation der Empfindlichkeit des ICP-MS-Instrumentes mit der Zeit wurde durch Normierung der 11-B-Messwerte auf die 9-Be-Messwerten der selben Messung normiert. Hierzu wurden der 9-Be-Messwert mit dem Faktor  $100.000^{-1}$  multipliziert und der so erhaltene Beryllium-Faktor mit dem zugehörigen 11-B-Messwert multipliziert. Der daraus abgeleitete, normierte Messwert für 11-B kann dann zur Erstellung der Kalibriergeraden bzw. zur nach erfolgter Kalibrierung quantitativen Auswertung herangezogen werden.

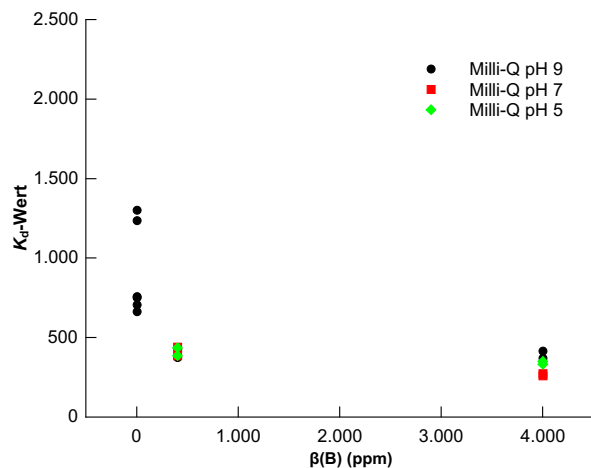
### 5.5.2 Bor-Sorption an OPA

Das im vorangehenden Abschnitt beschriebene Bor-Messprotokoll wurde benötigt, um am Ende von Batch-Versuchen zur pH-Abhängigkeit der Bor-Sorption an Opalinuston (OPA) die im Überstand verbleibende Menge an Bor zu bestimmen und daraus auf die am Ton sorbierte Menge Bor zurückschließen zu können. Aus den ermittelten Bor-Gehalten des jeweiligen Überstandes kann durch Verrechnung mit der am Versuchsanfang vorgelegten Stoffmenge Bor die insgesamt am Ton sorbierte Stoffmenge durch Bilanzierung abgeleitet werden. Diese Betrachtungen gelten unter der Annahme, dass bei den angewendeten Bedingungen kein natürliches Bor aus dem Ton ausgelaugt wurde bzw. dessen Menge vernachlässigbar gering ist. Aus früheren Untersuchungen ist bekannt, dass durch Reinstwasser als Matrix  $2,7 \pm 0,3$  mg B/kg OPA ausgelaugt werden können und unter Verwendung von synthetischem Porenwasser noch  $1,6 \pm 0,1$  mg B/kg OPA ausgelaugt werden können.<sup>[118]</sup> Bei den Standard-Batch-Versuchen in dieser Arbeit und der Verwendung von 40 mg OPA in 10 mL Milli-Q könnten demnach 10,8 ppb natürlich vorkommendes Bor aus OPA ausgelaugt werden. Diese Menge ist im Vergleich zu den eingesetzten Mengen an Bor vernachlässigbar gering. Somit kann anschließend bei bekannter Masse der eingewogenen Tonmenge der  $K_d$ -Werte anhand von Gl. 13 auf S. 30 durch Bilanzierung der Bor-Konzentration vor und nach dem Sorptionsexperiment berechnet werden.

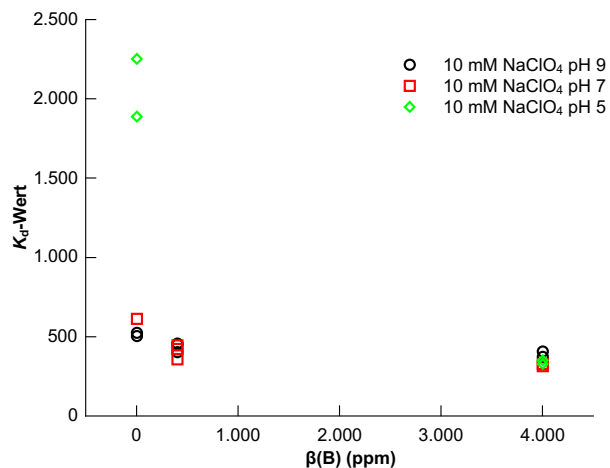
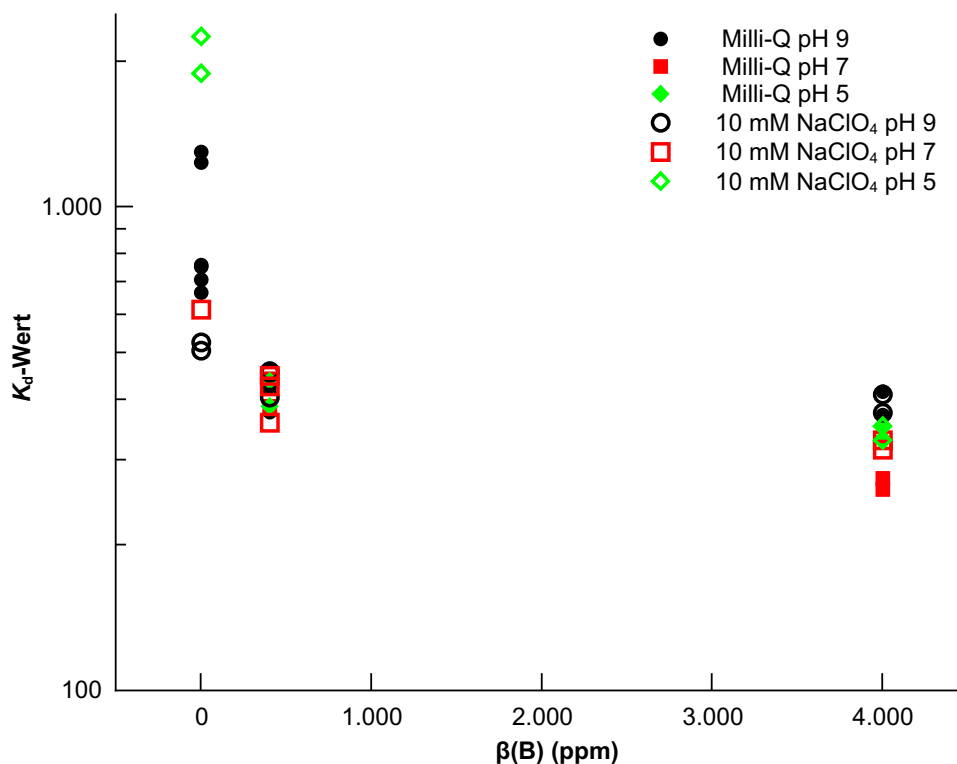


**Abb. 42** Mit dem Bor-Messprotokoll per ICP-MS aufgenommene Kalibriergerade zur Quantifizierung unbekannter Bor-Konzentrationen und Güteparameter der linearen Regression der Kalibrierpunkte von 1 bis 5000 ppb Bor (Detektionslimit (*limit of detection*, *LOD*) und Nachweisgrenze (*limit of quantification*, *LOQ*) sind mit ihren jeweiligen Fehlern eingezeichnet). Der Kalibrierpunkt bei 0,1 ppb wurde für die lineare Regression nicht berücksichtigt, da er unterhalb der Nachweisgrenze liegt.

Der Verlauf der  $K_d$ -Werte für die Sorption von Bor an Opalinuston als Funktion der anfänglichen Borkonzentration in Abb. 43 ist für beide Matrices (Milli-Q Reinstwasser und 10 mM NaClO<sub>4</sub>-Lösung) ähnlich. In beiden Fällen wird bei kleinen Bor-Anfangskonzentration Bor am Ton sorbiert. Für beide Matrices nimmt der  $K_d$ -Wert mit steigender Bor-Anfangskonzentration näherungsweise exponentiell ab. Es tritt also eine Sättigung der am Ton sorbierten Menge an Bor auf. Der  $K_d$ -Wert ist als Quotient der Menge des am Ton sorbierten Metalls und der frei in Lösung befindlichen Menge normiert auf die im Experiment eingewogene Masse des Tons sowie das Volumen der zugegebenen Lösung definiert. Das erklärt, warum mit starker Zunahme der anfänglich eingesetzten Menge an Bor der  $K_d$ -Wert bei konstanter Einwaage an Adsorbens abfällt. Ein weiterer Grund besteht darin, dass laut Goldberg *et al.* an Ton spezifische Bor-Adsorptionsplätze existieren,<sup>[119]</sup> womit also nicht die gesamte verfügbare Sorptionskapazität des Tons für Bor zur Verfügung steht. Außerdem sind laut Goldberg *et al.* die Bor-Sorptionsplätze üblicherweise unabhängig von konkurrierenden Anionen.<sup>[119]</sup> Im vorliegenden Fall ist die Konzentration möglicherweise konkurrenzfähiger Anionen (Perchlorat-Anion ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> mit sehr großem hydrodynamischen Radius) ohnehin sehr gering. In Abb. 43 (c) ist gut zu erkennen, dass es bezüglich der ermittelten  $K_d$ -Werte keine signifikanten Unterschiede zwischen den beiden Matrices gibt. Hierfür scheint der Unterschied im Salzgehalt zwischen Reinstwasser und der 10 mM NaClO<sub>4</sub>-Lösung zu gering zu sein.



(a) Milli-Q Reinstwasser als Matrix

(b) 10 mM NaClO<sub>4</sub>-Lösung als Matrix

(c) Logarithmische Darstellung der Ordinate zum besseren Vergleich der beiden in (a) und (b) getrennt dargestellten Messreihen

**Abb. 43** Verlauf der  $K_d$ -Werte für die Sorption von Bor an Opalinuston (Batchversuch) als Funktion der anfänglich eingesetzten Bor-Massenkonzentration bei den pH-Werten von 5, 7 und 9. Ausgefüllte Symbole kennzeichnen Reinstwasser und leere Symbole repräsentieren 10 mM NaClO<sub>4</sub>-Lösung als Matrix.

Bei höheren Ionenstärken (0,01 - 1,0 mol/L NaCl) führt die Anwesenheit des Salzes zu einer gesteigerten Adsorptionskapazität des Tons für Borat-Spezies. Dies wird mit der Anzahl der positiv geladenen Ionen auf der Tonoberfläche begründet, die mit steigender Ionenstärke zunimmt. Hierdurch wird die Möglichkeit der ionischen Wechselwirkung zwischen positiv geladenen Ionen auf der Oberfläche und Borat-Spezies verstärkt wodurch die Borat-Sorption zunimmt. Das Zunehmen der Sorption bei Steigerung der Ionenstärke lässt auf einen *inner sphere* Mechanismus bei der Borat-Adsorption in Gegenwart hoher Ionenstärken schließen (außer bei Montmorillonit).<sup>[120,121]</sup>

Neben der Konzentration des Adsorptivs (zu adsorbierender Stoff) hat üblicherweise der pH-Wert der Lösung des Adsorptivs einen Einfluss auf das Ausmaß der Sorption und damit auf den  $K_d$ -Wert. Im Fall von Borat-Spezies, kann der Einfluss des pH-Wertes auf die Adsorption anhand der Borat-Speziation als Funktion des pH-Wertes verstanden werden: Unterhalb von pH 7 liegt hauptsächlich  $B(OH)_3$  in Lösung vor. Die Affinität des Tons hierfür ist eher gering ausgeprägt (vgl. Abb. 12 auf S. 33), sodass bei diesem pH-Wert wenig Bor vom Ton sorbiert wird (vgl. Abb. 43). Mit steigendem pH nimmt die Konzentration an  $B(OH)_4^-$  rapide zu. Wegen der starken Affinität des Tons für anionisches  $B(OH)_4^-$  nimmt daher die Sorption ebenfalls signifikant zu. Solange der pH-Wert unterhalb von 9 liegt, ist die Konzentration von  $OH^-$  noch gering und es gibt wenig Konkurrenz für die Sorption der anionischen Borat-Spezies durch  $OH^-$ . Oberhalb von pH 9 hingegen nimmt die Konzentration von  $OH^-$  im Vergleich zu  $B(OH)_4^-$  schneller zu, und die Boratsorption nimmt wiederum ab, da offensichtlich um die selben Adsorptionsplätze am Ton konkurriert wird. Zusammenfassend liegt das Adsorptionsmaximum von Montmorillonit, Kaolinit und Illit (jeweils als Ca-Form untersucht) im Bereich der anionischen Boratspezies zwischen pH 9,0 und 9,7.<sup>[122]</sup> Eine ähnliche Abhängigkeit der Adsorption vom pH-Wert wurde auch für Goethit, Gibbsit sowie Calcit gefunden, wo die Borat-Sorption von pH 3 bis 7 leicht zunimmt und ihr Maximum zwischen 7,5 und 10 hat, um ab 10,5 bis 12 wieder abzunehmen.<sup>[121]</sup>

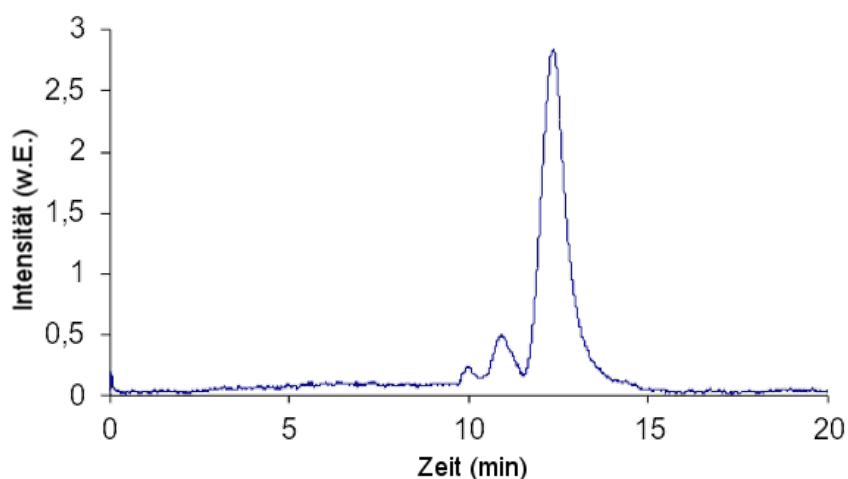
### 5.5.3 Größenausschlusschromatographie (SEC) von Boraten

Zu Beginn der Arbeit wurden einige Experimente zur Speziation von Boraten in wässriger Lösung mit Hilfe der Größenausschlusschromatographie durchgeführt. Im weiteren Verlauf wurde diese Thematik aus verschiedenen Gründen jedoch zurückgestellt, weshalb insgesamt nur wenige Ergebnisse hierzu vorhanden sind.

Mit Blick auf die Zahl der verschiedenen, in der Speziation von Borsäure gleichzeitig auftretenden Spezies her gesehen interessante Punkt bei pH 8,5 (vgl. Abb. 12 auf S. 33) wurde größenausschlusschromatographisch untersucht. Abb. 44 zeigt die Trennung einer Probe mit einer Borsäurekon-

zentration von  $c(\text{B}(\text{OH})_3) = 0,4 \text{ mol/L}$  in Milli-Q-Reinstwasser gelöst bei einem pH-Wert von 8,5. Als Trennsäule diente eine Agilent PL aquagel-OH mixed  $8\mu\text{m}$  SEC-Säule. Milli-Q-Reinstwasser wurde bei einem Fluss von  $0,5 \text{ ml/min}$  als Eluent verwendet. Das Injektionsvolumen betrug  $25 \mu\text{L}$ .

Eine Zuordnung über die Molekülgröße der Boratspezies (von links nach rechts in Abbildung 44) liefert die folgende Reihenfolge: Bei der größten Spezies bei einem pH-Wert von 8,5 handelt es sich laut der Speziation (vgl. Abb. 12 auf S. 33) um  $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$ . Diese Spezies wird als erstes eluiert und hat laut Speziesverteilung die geringste Häufigkeit, was der kleinsten Peakfläche im Chromatogramm entspricht. An zweiter Stelle und mit der nächsthöheren Häufigkeit eluiert  $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$  gefolgt von  $\text{B}(\text{OH})_3$ , der Spezies mit dem kleinsten hydrodynamischen Radius und dem größten Anteil. Das Ergebnis dieser Trennung ist komplementär zum Ergebnis der Untersuchungen mittels  $^{11}\text{B}$  NMR. Auch dort konnten bei pH 8,5 drei verschiedene Spezies detektiert werden (vgl. Abb. 35 auf S. 77).



**Abb. 44** HPLC-Größenausschlusschromatogramm einer Probe mit einer Borsäurekonzentration von  $c(\text{B}(\text{OH})_3) = 0,4 \text{ M}$  in Milli-Q-Reinstwasser gelöst bei einem pH-Wert von 8,5 (Säule: Agilent PL aquagel-OH mixed  $8\mu\text{m}$ ; Eluent: Milli-Q-Reinstwasser; Fluss:  $0,5 \text{ ml/min}$ ; Injektionsvolumen:  $25 \mu\text{L}$ ). Zuordnung der drei Signale zu den drei Spezies: Links:  $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$ , Mitte:  $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$ , Rechts:  $\text{B}(\text{OH})_3$ .

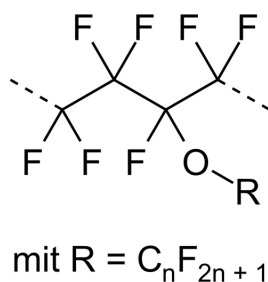
## 5.6 Miniaturisierte Säulen Experimente (MSE)

In den nächsten Unterkapiteln werden zunächst die Optimierung und Validierung sowie anschließend die Ergebnisse der beiden verschiedenen experimentellen Modi beschrieben, die bei den MSE zum Einsatz kamen. Dies sind zum einen die Frontalchromatographie mit einem kontinuierlichen Zustrom an Metallkation und zum anderen die Injektion diskreter Probenzonen über die Säule.

### 5.6.1 Aufbau und Optimierung der HPLC-ICP-MS-Kopplung

Beim Aufbau der Kopplung zwischen HPLC und ICP-MS wurden zunächst beide Geräte in ihrer Standard-Konfiguration eingesetzt und der Auslass des DAD der HPLC mit einer Standard-HPLC-Kapillare aus PEEK-Kunststoff (Innendurchmesser 0,17 mm) über ein T-Stück mit dem Eingang des Peristaltikpumpenschlauches der ICP-MS verbunden. Um den zur Erzeugung eines stabilen Aerosolstroms notwendigen Fluss von insgesamt etwa 1 ml/min Flüssigkeit zu erreichen, wurde über den noch freien Anschluss des T-Stückes eine *Make-Up*-Flüssigkeit eingespeist. Hierzu wurde mit einer externen Peristaltikpumpe 3%-ige Salpetersäure aus einem Vorratsgefäß entnommen und dem Fluss zum Zerstäuber der ICP-MS hinzugefügt.

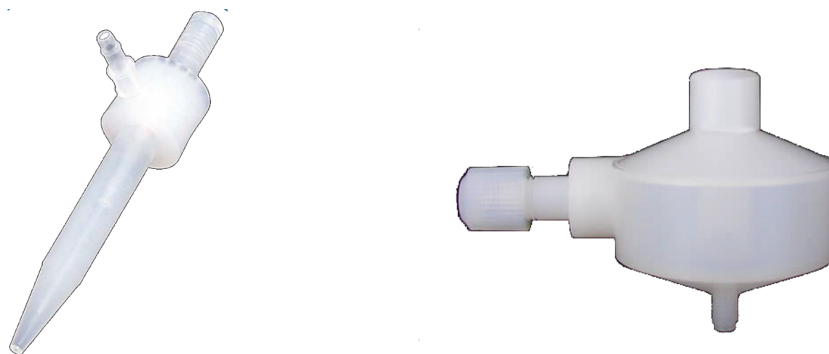
In den Experimenten, die mit der im Abschnitt oberhalb beschriebenen apparativen Ausstattung durchgeführt wurden, ist jedoch trotz eingespeister Salpetersäure zur Verhinderung einer Wandadsorption oftmals ein *memory*-Effekt oder ein Übertrag von einem in das nächste Experiment zu verzeichnen. Als Ursache hierfür lässt sich der beim Agilent 7500cx standardmäßig eingesetzte Glass Expansion MicroMist Glaszerstäuber sowie die Scott-Sprühkammer, ebenfalls aus üblichem Borosilikat-Glas, identifizieren. Bedingt durch den reduzierten Volumenstrom an Flüssigkeit im Vergleich zur Standardkonfiguration werden die Wandungen der Scott-Sprühkammer nicht mehr ausreichend gespült, sodass sich der oben beschriebene *memory*-Effekt ausbilden kann. Als Abhilfe wurden die o. g. Bauteile durch einen MicroFlow-Zerstäuber (Elemental Scientific, Omaha, USA) und eine zyklonische Sprühkammer aus PFA (Perfluoralkoxy-Polymer, Strukturformel s. Abb. 45) ausgetauscht.



**Abb. 45** Strukturformel eines Perfluoralkoxy-Polymers (PFA).

Die Bauteile sind in Abb. 46 gezeigt. Die zyklonische Sprühkammer bietet zudem im Vergleich zur Scott-Sprühkammer den Vorteil einer geringen Innenoberfläche, die zudem wegen der stärkeren Verwirbelung des Aerosols im Inneren der Kammer besser gespült wird.<sup>[123]</sup> Dank der Verwendung der PFA-Bauteile können keine ausgeprägten *memory*-Effekte mehr festgestellt werden. Auch kann die Einspeisung des *make-up*-Flusses über das T-Stück fortan unterbleiben. Hierdurch wird die Empfindlichkeit weiter gesteigert, da nun das Eluat vor der Messung mittels ICP-MS keine

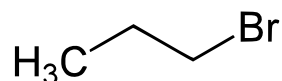
weitere Verdünnung erfährt. Außerdem wurde die jeweils verwendete Säule direkt mit dem Zerstäubereingang verbunden und das zwischen Säule und ICP-MS liegende DAD-Modul der HPLC nicht mehr durchströmt. Hierzu wurde eine PFA-Kapillare (rote Farbkennzeichnung für 20 µL/min bei selbstansaugendem Betrieb des Zerstäubers mit 1 L/min Argon) verwendet (Innendurchmesser 0,15 mm). Somit wird die Verbreiterung der Probenzone in Folge der Durchströmung der Z-Zelle im Diodenarray eliminiert. Zudem entfällt der Peristaltikpumpenschlauch zum Zerstäuber als weitere Quelle möglicher *memory*-Effekte.



**Abb. 46** MicroFlow-Zerstäuber (links) und zyklonische Sprühkammer (rechts) aus Perfluoralkoxy-Polymer (PFA) zur Eliminierung der *memory*-Effekte bei der HPLC-ICP-MS-Kopplung (Elemental Scientific, Omaha, USA).<sup>[124,125]</sup>

Die Inertheit des gesamten gekoppelten Systems von der Probenaufgabe mittels Probeninjektor bzw. der binären Pumpe im Fall der Frontalanalyse kann anhand von Injektionen bzw. Gradienten über ein HPLC-Blindstück ohne Totvolumen anstelle der Säule nachgewiesen werden.

Als Flussmarker wurde den Eluenten 1-Brompropan (s. Abb. 47) zugesetzt, von dem als Neutralmolekül erwartet wird, dass es den Ton weitestgehend ungehindert passieren kann. Iodid als Anion wurde in Form von Natriumiodid den zu injizierenden Proben zugesetzt, um den Zeitpunkt der Injektion über den resultierenden Iod(id)peak identifizieren zu können (Injektionsmarker).



**Abb. 47** Strukturformel von 1-Brompropan, das in den MSE als Flussmarker eingesetzt wurde.

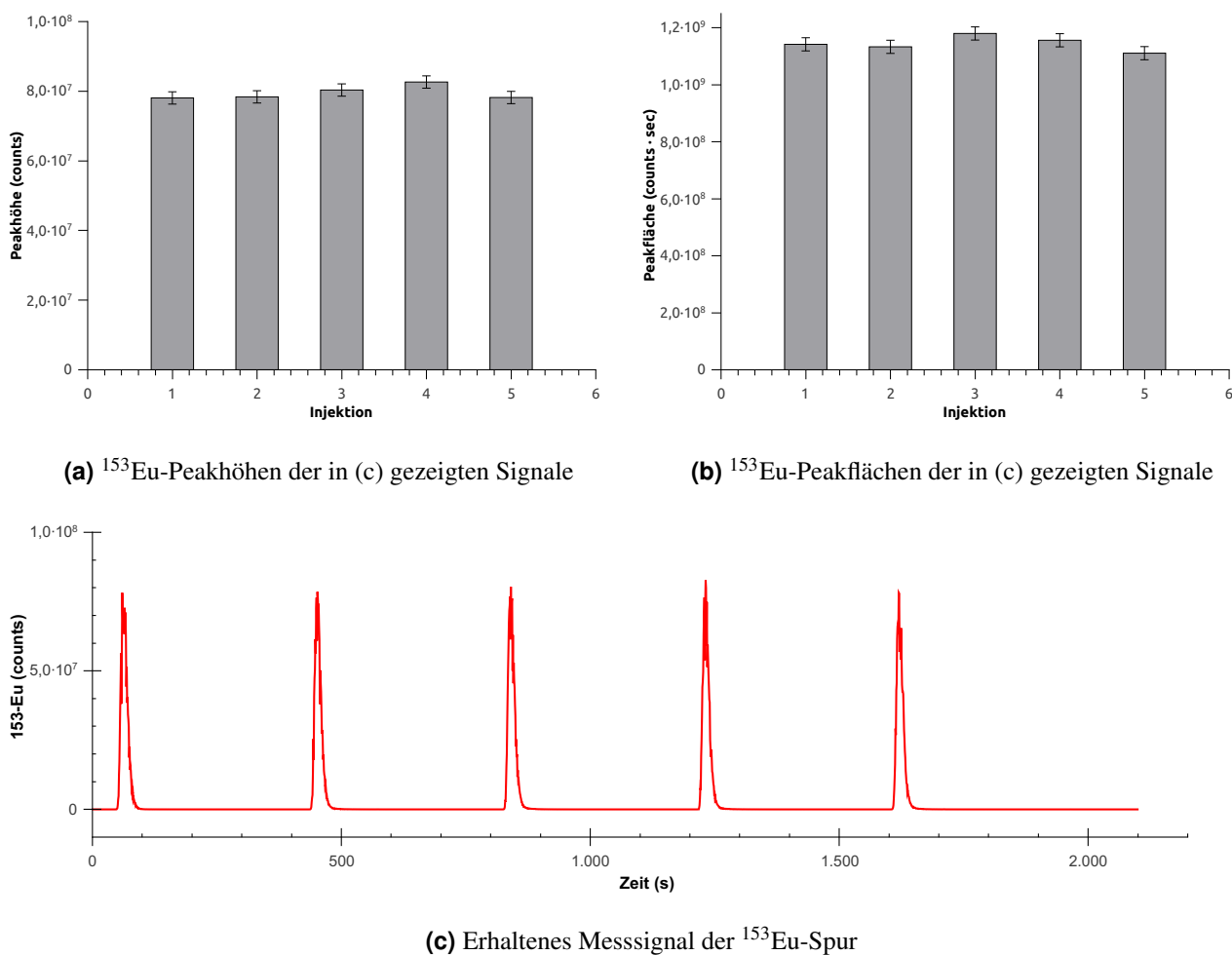
### 5.6.2 Validierung des verwendeten Analysensystems

Bei vielen analytischen Untersuchungsmethoden gilt es den Einfluss etwaiger *memory*-Effekte zu minimieren und idealerweise vollständig zu verhindern, sodass eine Verfälschung der erhaltenen Analysenergebnisse ausgeschlossen werden kann. In dem für die MSE verwendeten apparativen Aufbau kann eine solche Verfälschung durch Adsorption an Wandungen von flüssigkeitsführenden Pumpenbestandteilen, Kapillaren, Säuleninnenwand, Transferleitung von der HPLC zur ICP-MS und Zerstäuberkammerwandung auftreten. Ferner ist auch für das Füllmaterial der Säulen sicherzustellen, dass der zum Verdünnen des OPA eingesetzte Quarzsand nicht selbst als Adsorbens für die untersuchten Metalle dient bzw. dessen Einfluss auf die Adsorptionskapazität einer OPA-Quarzsand-Mischung bekannt ist und dies bei Rückschlüssen auf die Sorptionseigenschaften des reinen Opalinustons korrigiert werden kann.

Zur Überprüfung des *memory*-Effektes des HPLC-ICP-MS-Systems wurde zunächst anstelle der Säule ein Blindstück ohne Totvolumen eingesetzt. Im Fall der injektionsbasierten MSE erfolgte die Überprüfung der Inertheit anhand von Injektionen sowohl über das Verbindungsstück ohne Totvolumen (*zero dead volume*, ZDV) als auch über eine nur mit Quarzsand gefüllte Säule. Abb. 48 zeigt die Messung und Auswertung einer fünfmaligen Injektion von je 5  $\mu\text{L}$  einer 2 mM Europiumperchloratlösung über das Blindstück ohne Totvolumen. Die ermittelten Peakhöhen (Abb. 48 (a)) steigen bis zur vierten Injektion an, während die 5. Injektion wieder auf dem Niveau der ersten beiden Injektionen liegt. Trotz der augenscheinlich stärkeren Variation liegen alle Peakhöhen innerhalb der eingezeichneten Fehlerbalken der Messung ( $SD = 2,0\%$ ). Die Peakflächen (Abb. 48 (b)) zeigen keinen erkennbaren Trend und liegen alle innerhalb der Fehlerbalken ( $SD = 2,2\%$ ). Der Verlauf des Europiumsignals selbst weist schmale Signale mit sehr leichtem Tailing auf und kehrt nach jeder Injektion wieder zur Basislinie zurück.

Die oberhalb beschriebene Messreihe wurde aufgenommen, nachdem bereits am gleichen Tag unmittelbar zuvor andere Experimente mit Injektionen von Europium stattgefunden hatten. Die folgende Versuchsreihe wurde an einem neuen Messtag direkt als erste Messung durchgeführt unter ansonsten gleichen Bedingungen wie oberhalb beschrieben. Abbildung 49 zeigt das Ergebnis und die Auswertung. Die ersten beiden Injektionen weisen im Vergleich zu den Höhen der restlichen acht Peaks einen geringen Unterbefund auf. Dies weist auf die Adsorption von Europium im System hin, welche bei dem im Abschnitt oberhalb beschriebenen Versuch aus dem genannten Grund nicht beobachtet werden konnte.





**Abb. 48** Messung und Auswertungen einer fünfmaligen Injektion von je 5  $\mu\text{L}$  einer 2 mM Europiumperchloratlösung über ein Blindstück ohne Totvolumen im Rahmen eines MSE (Eluent: 40  $\mu\text{L}/\text{min}$  Milli-Q-Reinstwasser).

Die Peakhöhen der Injektionen 3 bis 10 sind im Rahmen der Messungenauigkeit als gleich zu bewerten. Auch anhand der Peakflächen kann die Adsorption im System anhand des Unterbefundes der ersten zwei Peakflächen erkannt werden. Die restlichen Peakflächen liegen innerhalb der Spannweite der Fehlerbalken ( $SD = 5,6\%$  bezogen auf die Flächen der Injektionen 3 bis 10). Aber auch ein kontinuierliches Ansteigen der Peakflächen wäre mit den gezeigten Daten vereinbar, wobei jedoch die Unterschiede aller Peakflächen im Rahmen der Fehlerbalken liegen. Die gleiche Peakform wie oberhalb beschrieben und die prompte Rückkehr zur Basislinie sind auch hier zu verzeichnen. Bei gleicher injizierter Menge an Metall sind die Schwankungen in der Peakhöhe größer als die Schwankungen der Peakfläche, weshalb hier die Peakfläche zur Quantifizierung herangezogen wird.

Bildet man aus den Injektionen  $i = 3$  bis  $i = 10$  den Mittelwert  $\bar{A}_{\text{Peak}}$  der Peakflächen (vgl. Tabelle 18 im Anhang auf S. XXI), so erhält man

$$\bar{A}_{\text{Peaks } 3 \dots 10} = \frac{\sum_{i=3}^{10} A_{\text{Peak}}(i)}{i_{\text{gesamt}}} = \frac{8.128.068.115 \text{ counts} \cdot \text{s}}{8} = 1.016.008.514 \text{ counts} \cdot \text{s} \quad (43)$$

mit einer prozentualen Standardabweichung von 5,6 %. Die errechnete gemittelte Peakfläche entspricht einer injizierten Stoffmenge an Europium von

$$n_{\text{inj}}(\text{Eu}) = V_{\text{inj}} \cdot c_{\text{inj}} = 5 \mu\text{L} \cdot 2 \frac{\text{mmol}}{\text{L}} = 10 \text{ nmol} \quad (44)$$

pro Injektion. Die jeweilige Differenz aus dem Mittelwert der Peakflächen der Injektionen drei bis zehn  $\bar{A}_{\text{Peaks } 3 \dots 10}$  und den beiden ersten Injektionen mit deutlichem Unterbefund beträgt 181.256.418 bzw. 139.897.063 counts · s und entspricht einem Unterbefund an Europium von

$$n_{\text{memory},1}(\text{Eu}) \approx 1,784 \text{ nmol} \quad \text{bzw.} \quad n_{\text{memory},2}(\text{Eu}) \approx 1,377 \text{ nmol} \quad (45)$$

oder aufsummiert über beide Injektionen

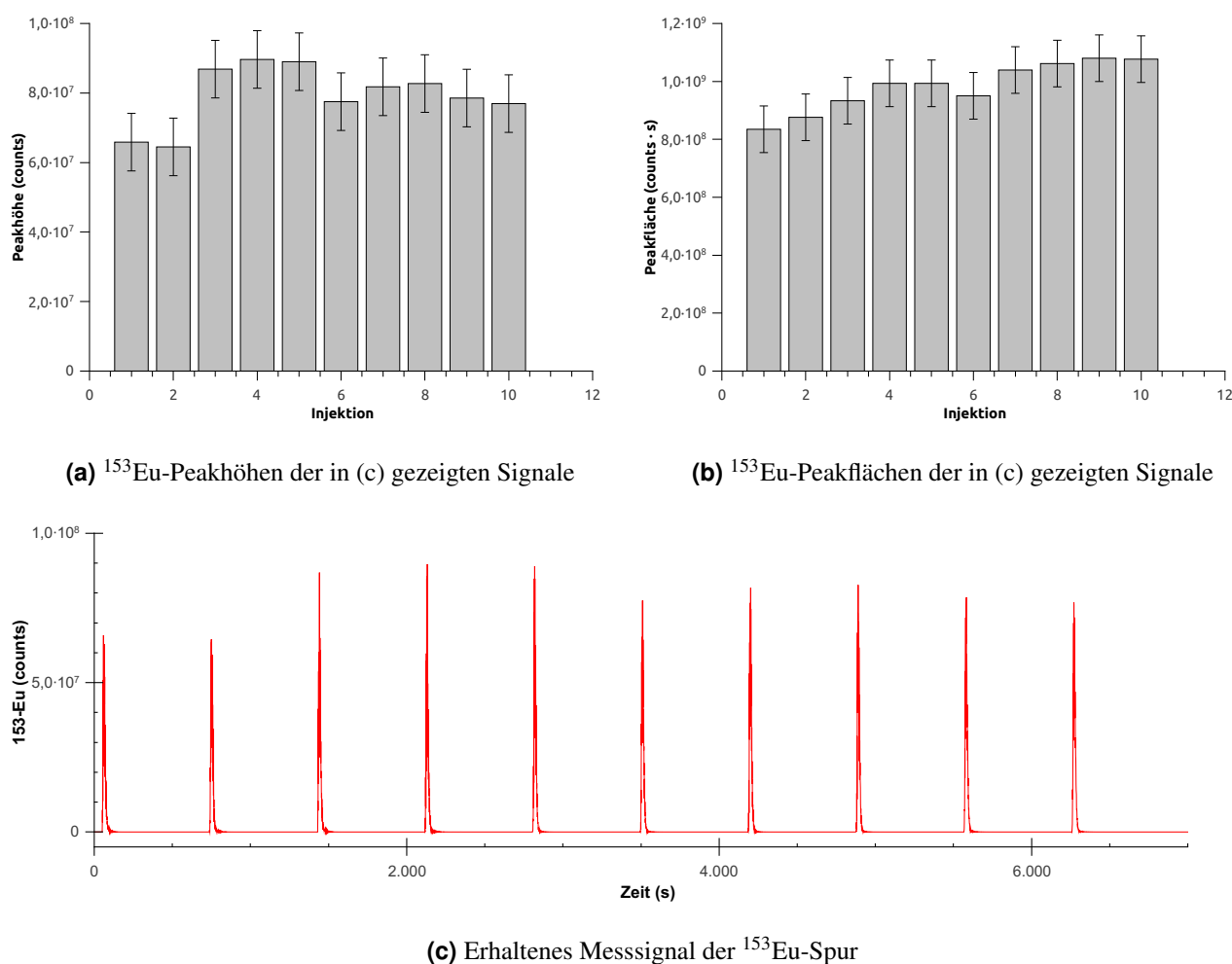
$$\sum_{i=1}^2 n_{\text{memory},i}(\text{Eu}) = 3,161 \text{ nmol}. \quad (46)$$

Würden alle Peaks ( $i = 1$  bis  $i = 6$ ) mit zahlenmäßigem Unterbefund im Vergleich zum obigen Mittelwert aufsummiert werden, erhielte man eine im System sorbierte Stoffmenge an Europium von 5,069 nmol.<sup>15</sup> Diese Versuchsreihe zeigt also, dass zu Beginn einer Messung eine signifikante Menge Europium im System verbleibt, wenn es sich dabei um die erste Messreihe des Tages bzw. um die erste Messreihe mit Europium handelt. Das „fehlende“ Europium wird vermutlich an den Innenflächen der Eluent-führenden Bauteile adsorbiert. Das Ausmaß des *memory*-Effektes liegt mit etwa 16 % bezogen auf die ersten beiden Injektionen<sup>16</sup> bzw. mit 13 % bezogen auf alle Injektionen mit Unterbefund<sup>17</sup> im Vergleich zum Mittelwert der Peakflächen  $\bar{A}_{\text{Peaks } \dots 10}$  bzw.  $\bar{A}_{\text{Peaks } 7 \dots 10}$  im Bereich dessen, was nicht vernachlässigbar gering ist.

<sup>15</sup>In diesem Fall dürfte der Mittelwert der Peakflächen  $\bar{A}_{\text{Peaks}}$  strenggenommen nur aus den Peaks  $i = 7$  bis  $i = 10$  gebildet werden, da bei dieser Rechenvariante alle Injektionen von  $i = 1$  bis  $i = 6$  einen Unterbefund aufweisen würden. Für die Injektionen von  $i = 1$  bis  $i = 2$  aufsummiert ergibt sich dann ein Unterbefund von  $\sum_{i=1}^2 n_{\text{memory}}(\text{Eu}) = 3,928 \text{ nmol}$  bzw. für die Injektionen  $i = 1$  bis  $i = 6$  ein summierter Unterbefund von  $\sum_{i=1}^6 n_{\text{memory}}(\text{Eu}) = 7,571 \text{ nmol}$ .

<sup>16</sup> $3,161 \text{ nmol} / 2 \cdot 10 \text{ nmol} \cdot 100 \approx 16 \%$

<sup>17</sup> $7,571 \text{ nmol} / 6 \cdot 10 \text{ nmol} \cdot 100 \approx 13 \%$



**Abb. 49** Messung und Auswertungen einer zehnmaligen Injektion von je 5  $\mu\text{L}$  einer 2 mM Europiumperchloratlösung über das Blindstück ohne Totvolumen im Rahmen eines MSE (Eluent: 40  $\mu\text{L}/\text{min}$  Milli-Q-Reinstwasser).

Da es jedoch lediglich bei den ersten Injektionen eines Messtages zu einem gravierenden Unterbefund kommt, werden bei allen weiteren Experimenten zunächst Injektionen bis zur Sättigung des HPLC- und ICP-MS-Systems über das ZDV-Blindstück durchgeführt (drei Injektionen mit höherer Europiumkonzentration als sie während der Messreihe genutzt wird), bevor die zu untersuchende Minisäule in das zuvor gesättigte System eingebaut wird.

Zur eigentlichen Untersuchung der Rückhaltefähigkeit von OPA wird der Ton vor dem Einfüllen in die Minisäulen mit zusätzlichem Quarzsand verdünnt. Dessen eigener Beitrag zum Rückhalt der gesamten Säulenfüllung aus Sand und Ton muss jedoch zuvor bekannt sein.

Im Frontalchromatogramm einer Minisäule mit Quarzsandfüllung (Abb. 50) ist deutlich erkennbar, dass das einströmende Europium erst nach etwa 3000 s dem Stufenverlauf des Gradienten unmittelbar folgt. Vom Beginn des Experimentes an bis etwa 3000 s Laufzeit sorbiert demnach Europium am Quarzsand bis zu dessen Sättigung. Sobald der Sand in der Säule mit Europium gesättigt ist, folgt das Messsignal für Europium am Säulenausgang unmittelbar dem einströmenden Eu-Gradienten. Das Ausmaß der Eu-Sorption bis zur Sättigung des Quarzsandes kann ermittelt werden, indem die Stoffmenge an Europium berechnet und aufsummiert wird, die während jeder Stufe des Gradienten bis 3000 s einströmt. Da die Massenkonzentration an Europium im Laufmittel  $\beta(\text{Eu}_s)$  und die Dauer  $t_s$  jeder Stufe  $s$  des Gradienten sowie der Volumenstrom  $\dot{V}_{\text{HPLC}}$  über die Säule vorgegeben werden, kann anhand von

$$n_{\text{sorb}}(\text{Eu}) = \sum_{s=0}^m \left( \frac{\beta_s(\text{Eu}) \cdot t_s \cdot \dot{V}_{\text{HPLC}}}{M(\text{Eu})} \right) \quad (47)$$

$$= \frac{\dot{V}_{\text{HPLC}}}{M(\text{Eu})} \cdot \sum_{s=0}^m \left( \beta_s(\text{Eu}) \cdot t_s \right) \quad (48)$$

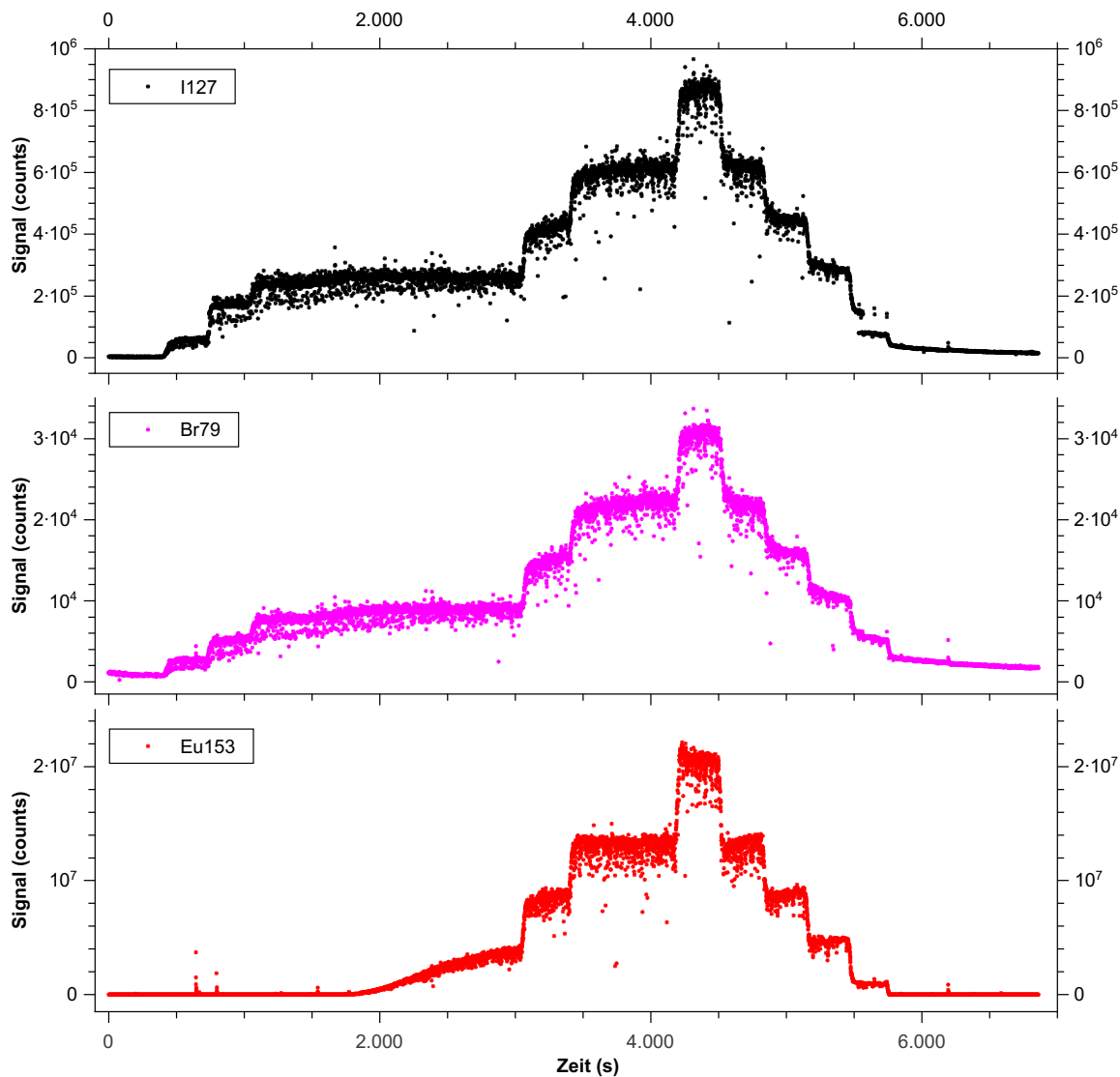
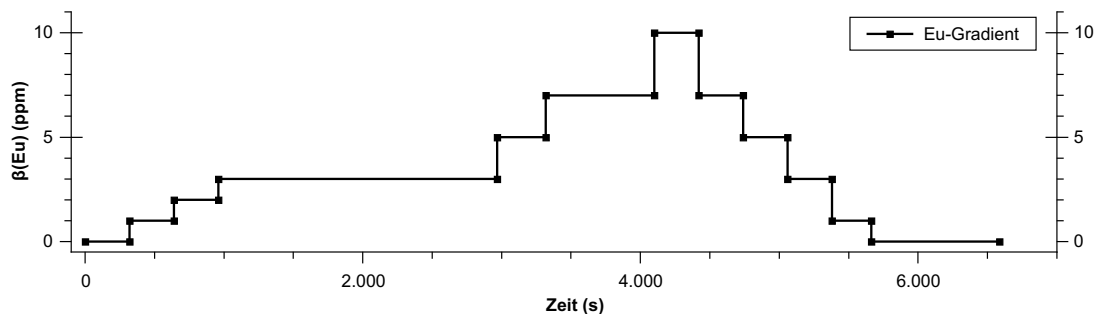
$$= \frac{40 \frac{\mu\text{L}}{\text{min}}}{151,964 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \cdot \sum_{s=0}^m \left( \beta_s(\text{Eu}) \cdot t_s \right) \quad (49)$$

aufsummiert werden. Tabelle 15 zeigt die Zeitabschnitte der einzelnen Gradientenstufen und die zugehörigen Stoffmengen an Europium, die pro Stufe am Sand sorbiert wurden. Aufsummiert ergibt sich demnach für die Säulenfüllung von 100 mg Quarzsand eine insgesamt sorbierte Stoffmenge an Europium von

$$n_{\text{sorb}}(\text{Eu}) = \sum_{s=0}^4 n_s(\text{Eu}) \approx 31,34 \text{ nmol}. \quad (50)$$

Abb. 51 zeigt weitere Elemente (Silicium, Aluminium), deren Konzentrationsverlauf während dieses Experimentes aufgezeichnet wurde, im Vergleich mit dem Europiumsignal aus Abb. 50. Silicium weist ein generell niedriges Signalniveau auf. Es fällt von einem anfänglich hohen Wert zu Beginn der Messung schnell auf etwa 2000 counts ab. Der Verlauf des Europiumgradienten spiegelt sich ab 3000 s im Verlauf des Siliciumsignals wider. Es könnte sich in diesem Fall entweder um das Auslaugen der Säulenfüllung handeln oder um eine Verunreinigung des Eluenten mit Silicium(ionen).<sup>18</sup>

<sup>18</sup> Alle HPLC-Eluenten wurden in Borosilikatglas-Flaschen aufbewahrt und in diesen auch an die HPLC angeschlossen, sodass diese als (zusätzliche) Quelle für Silicium(ionen) in den Laufmitteln als sehr wahrscheinlich angesehen werden können.

(a) Messsignale für  $^{127}\text{I}$ od,  $^{79}\text{Br}$ om und  $^{153}\text{Eu}$ ropium als Funktion der Zeit

(b) Laufmittelzusammensetzung während der Messung

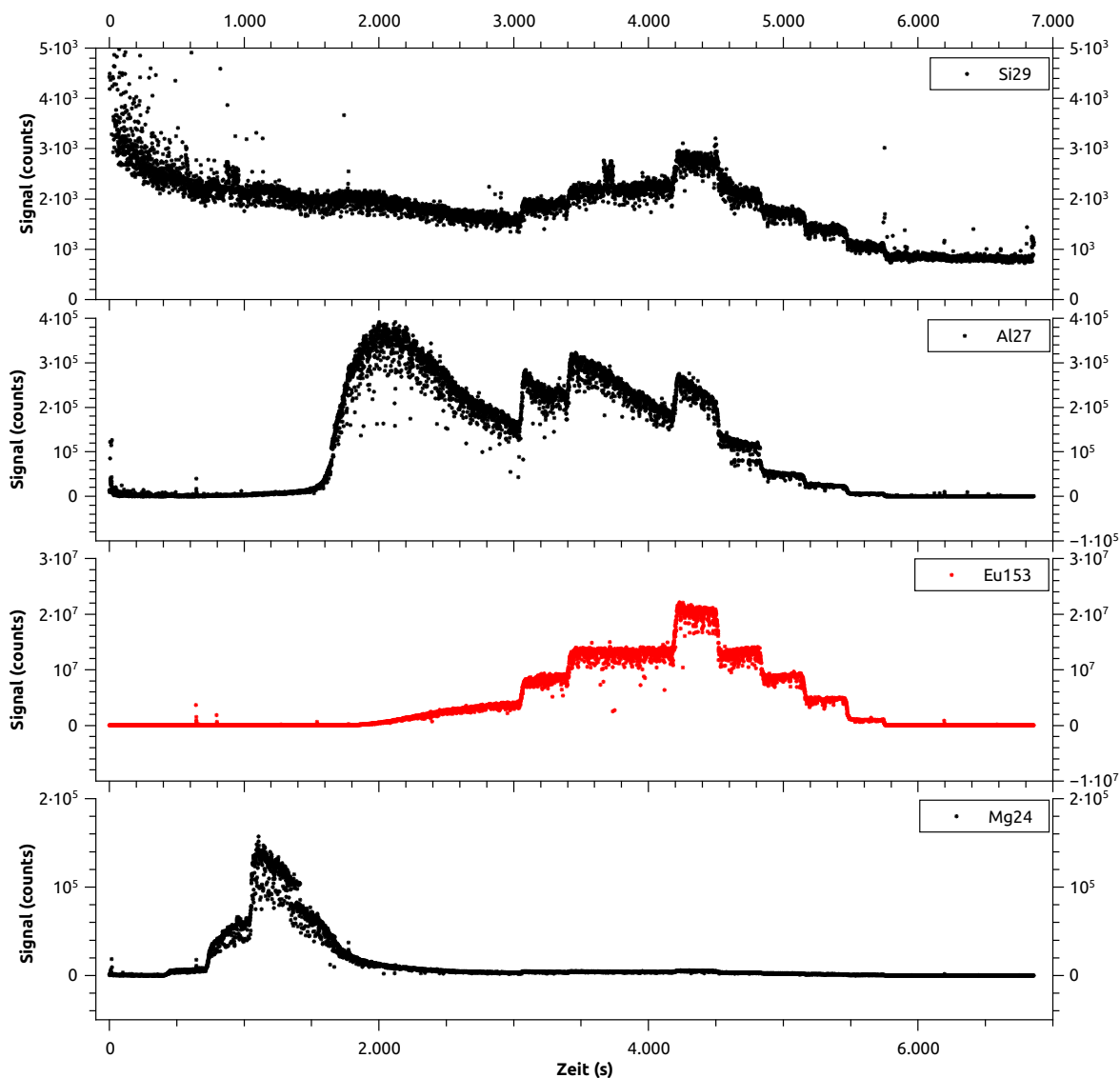
**Abb. 50** Überprüfung der Inertheit des Kopplungssystems bei der Frontalanalyse mit Europium an Quarzsand (Masse 100 mg, Säule mit 2 mm Innendurchmesser). Der Gradient wurde automatisch gemischt aus Reinstwasser und dem notwendigen Anteil an wässriger Europiumperchloratlösung ( $\beta_s(\text{Eu}) = 10 \text{ ppm}$ ), die  $10 \mu\text{L}$  1-Brompropan sowie 1 ml 0,01 M Natriumiodidlösung (in einem halben Liter Gesamtvolumen) enthielt. Die Messsignale weiterer Isotope dieser Messung sind in Abb. 51 gezeigt.

**Tab. 15** Zeitabschnitt der Gradientenstufe  $t_{\text{runtime}}$ , Massenkonzentration  $\beta_s(\text{Eu})$  im Laufmittel sowie resultierende, pro Stufe sorbierte Stoffmenge an Europium  $n_s(\text{Eu})$  des Frontalchromatogramms einer Minisäule mit 100 mg reinem Quarzsand (2 mm Innendurchmesser) aus Abb. 50.

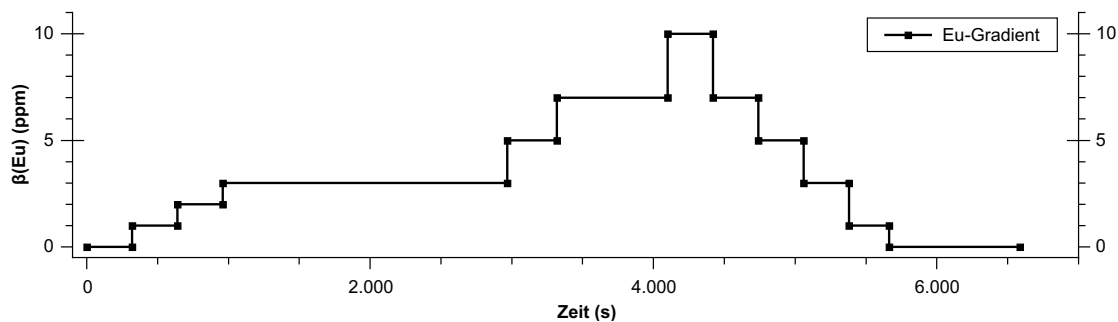
Stufe $s$	$t_{\text{runtime}}$ (s)	$\beta_s(\text{Eu})$ (ppm)	$n_s(\text{Eu})$ (nmol)
0	0 ... 320	0	0,0000
1	320 ... 640	1	1,404
2	640 ... 960	2	2,808
3	960 ... 2968	3	26,43
4	2968 ... 3000	5	0,7019

Wahrscheinlicher ist jedoch eine Kombination der beiden beschriebenen Effekte: Nämlich dass der anfängliche Abfall des Siliciumsignals bis ca. 3000 s das Auslaugen der Säulenfüllung darstellt und von 3000 s an der mit der Europiumlösung eingebrachte Siliciumgehalt überwiegt. Nach dem Ende des Gradienten und mit der Rückkehr zu 100 % Milli-Q-Reinstwasser als Eluent ist diese Auslaugung nur noch auf sehr geringem Niveau zu beobachten (lediglich ca. 820 counts).

Interessant ist der Verlauf des Aluminiumsignals in Abb. 51, das auf sehr niedrigem Niveau anfängt und erst zusammen mit dem Anstieg der Europiumkonzentration im Eluenten ab 1500 s (*onset*) signifikant zunimmt. Nach dem jeweiligen steilen Anstieg des Aluminiumsignals bei jeder Erhöhung der einströmenden Europiumkonzentration nimmt die Aluminiumkonzentration im Eluat anschließend stets ab. Es ist erkennbar, dass Aluminium im Gegensatz zu Silicium mit der Zeit abfällt, während eine Europiumstufe des Gradienten gehalten wird. Eine mögliche Erklärung hierfür besteht in der Argumentation, dass Silicium als Verunreinigung aus dem Europium-Eluenten stammt und daher dem Stufenverlauf des Eu-Gradienten beim Auf- und Abstieg unmittelbar folgt. Aluminium wiederum wird aus der stationären Phase ausgelaugt. Dieser Auslaugungsprozess findet verstärkt mit dem Anstieg des Gradienten statt, nimmt danach jedoch jeweils deutlich ab. Die Annahme, dass es sich um einen Auslaugungsprozess von Aluminium handelt, erklärte auch dessen absteigenden Konzentrationsverlauf auf jedem Plateau des Gradienten. Denkbar wäre andererseits auch, dass  $\text{Eu}^{3+}$ -Kationen die  $\text{Al}^{3+}$ -Kationen kompetitiv verdrängen. Auch dies wäre mit den experimentellen Daten dieser Messung vereinbar. Der umgekehrte Effekt, nämlich die kompetitive Verdrängung von sorbiertem Europium durch injiziertes dreiwertiges Aluminium, wird im späteren Verlauf noch gezielt genutzt (vgl. z. B. Abb. 72 auf S. 131).



(a) Messsignale für  $^{29}\text{Silicium}$ ,  $^{27}\text{Aluminium}$ ,  $^{153}\text{Europium}$  und  $^{24}\text{Magnesium}$  als Funktion der Zeit



(b) Laufmittelzusammensetzung während der Messung

**Abb. 51** Überprüfung der Inertheit des Kopplungssystems bei der Frontalanalyse mit Europium an Quarzsand (Masse 100 mg, Säule mit 2 mm Innendurchmesser). Der Gradient wurde automatisch gemischt aus Reinstwasser und dem notwendigen Anteil an wässriger Europiumperchloratlösung ( $\beta_s(\text{Eu}) = 10 \text{ ppm}$ ), die  $10 \mu\text{L}$  1-Brompropan sowie 1 ml 0,01 M Natriumiodidlösung pro halbem Liter enthielt. Die Messsignale weiterer Isotope dieser Messung wurden bereits weiter oberhalb in Abb. 50 gezeigt.

Das Magnesiumsignal startet auf sehr niedrigem Niveau und nimmt erst mit der zweiten Stufe des Gradienten bei 750 s erkennbar zu. Es steigt bei 1000 s stark an und fällt anschließend rasch auf annähernd 0 counts ab. Hierbei handelt es sich aller Wahrscheinlichkeit nach um Verunreinigungen, die erst bei entsprechend hoher Konzentration des Gradienten oder nach längerem Einwirken des Eluenten mobilisiert, dann aber auch rasch ausgewaschen werden. Über den Magnesiumgehalt des verwendeten, reinen Quarzsandes und eine mögliche Auslaugung von Magnesium konnten keine Angaben in der Literatur gefunden werden. Der Hersteller gibt für die Reinheit des Quarzsandes Garantie von  $\geq 99,5\%$   $\text{SiO}_2$  bzw. für die in Salzsäure löslichen Anteile einen Wert von  $\leq 0,5\%$ . Da es sich beim Eluenten um ein deutlich milderer Medium als Salzsäure handelt und auch noch andere Verunreinigungen in den verbleibenden 0,5 % enthalten sind, wird an dieser Stelle der Magnesiumgehalt des Quarzsandes als vernachlässigbar erachtet.

Anhand der analogen Vorgehensweise wie bereits oberhalb mit Europium durchgeführt, wird nun die Sorptionskapazität des Sandes für Uran zum einen mittels wiederholter Injektionen, zum anderen aber auch per Frontalanalyse ermittelt.

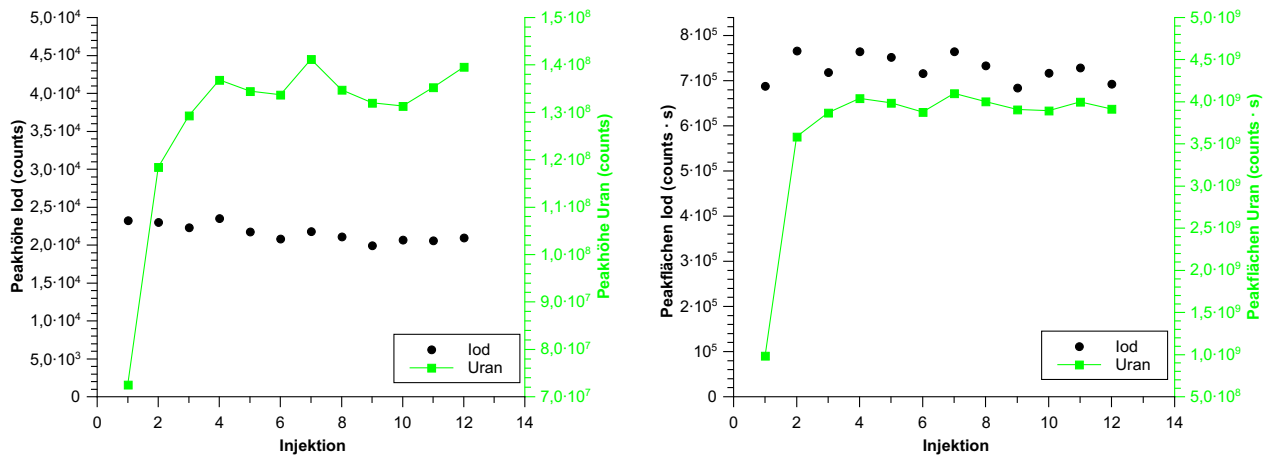
Ein MSE, bei dem pro Injektion 5  $\mu\text{L}$  einer 500 ppm Uranlösung (entspricht einer Konzentration von etwa 2,1 mM Uranyl bzw. 10,503 nmol pro Injektion) über eine reine Quarzsandsäule injiziert wird, ist in Abb. 52 dargestellt. Man erkennt sowohl an den Peakhöhen als auch -flächen der ersten beiden Injektionen, dass Quarzsand auch für Uranyl kein vollständig inertes Material darstellt. Somit ist zunächst auch die Sorptionskapazität des Sandes für Uranyl zu ermitteln. Bei MSE, in denen mit Sand verdünnter OPA als Säulenfüllung zum Einsatz kommt, kann dann dieser Teilbeitrag des Sandes zur gesamten Sorption entsprechend abgezogen werden, um nur Aussagen über OPA selbst treffen zu können. Auf diese Weise kann sichergestellt werden, dass die Sorptionskapazität von OPA für Uranyl nicht überschätzt wird. Wiederum weisen die ersten beiden Injektionen in Abb. 52 im Vergleich zu den weiteren zehn Signalen einen Unterbefund auf.<sup>19</sup> Der Mittelwert  $\bar{A}_{\text{Peaks}}$  der einzelnen Peakflächen (vgl. Tabelle 19 auf S. XXI im Anhang) aus den Injektionen  $i = 3$  bis  $i = 12$  beträgt

$$\bar{A}_{\text{Peaks } 3 \dots 12} = \frac{\sum_{i=3}^{12} A_{\text{Peak}}(i)}{i_{\text{gesamt}}} = \frac{39.597.788.210 \text{ counts} \cdot \text{s}}{10} = 3.959.778.821 \text{ counts} \cdot \text{s} \quad (51)$$

mit einer prozentualen Standardabweichung von 1,9 %.

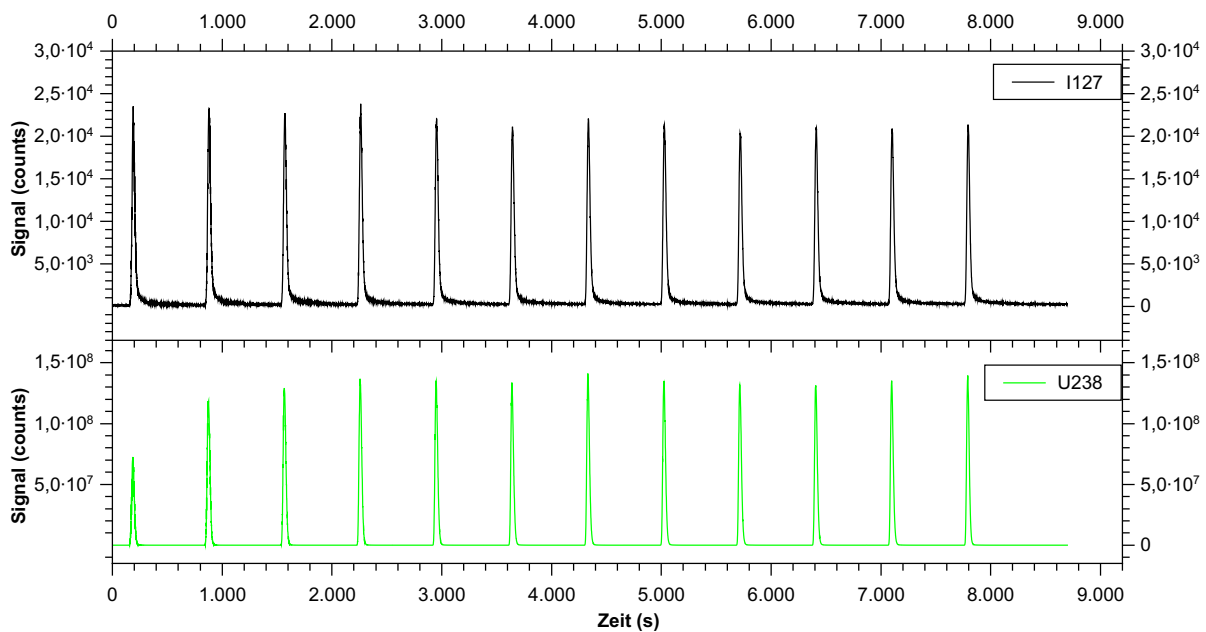
<sup>19</sup>Der gebildete Mittelwert  $\bar{A}_{\text{Peaks}}$  unterscheidet sich unter Berücksichtigung der geringen Standardabweichung von nur 1,9 % signifikant von den beiden ersten Injektionen  $i = 1$  und  $i = 2$ , die außerhalb des Bereiches  $\bar{A}_{\text{Peaks } 3 \dots 12} \pm 2\sigma$  liegen. Somit ist die getroffene Annahme gerechtfertigt, dass die Injektionen  $i = 1$  und  $i = 2$  einen Unterbefund darstellen, die dritte Injektion  $i = 3$  jedoch bereits nicht mehr.





(a) Peakhöhen der in (c) gezeigten Signale

(b) Peakflächen der in (c) gezeigten Signale

(c) Erhaltenes Messsignal der  $^{238}\text{U}$ -Spur

**Abb. 52** Messung und Auswertungen einer zwölfmaligen Injektion von je  $5 \mu\text{l}$  einer Lösung mit 500 ppm Uran (entspricht ca. 2,101 mM Uran) in Form von Uranylнитrat über eine Säule mit 292 mg Quarzsand (3,5 mm Innendurchmesser) im Rahmen eines MSE (Eluent:  $40 \mu\text{L}/\text{min}$  Milli-Q-Reinstwasser).

Die oberhalb errechnete gemittelte Peakfläche  $\bar{A}_{\text{Peaks } 3 \dots 12}$  entspricht einer injizierten Stoffmenge an Uran von

$$n_{\text{inj}}(\text{U}) = V_{\text{inj}} \cdot c_{\text{inj}} = 5 \mu\text{L} \cdot 2,101 \frac{\text{mmol}}{\text{L}} \approx 10,50 \text{ nmol} \quad (52)$$

pro Injektion. Die jeweilige Differenz aus dem Mittelwert der Peakflächen der Injektionen drei bis zwölf und den beiden ersten Injektionen mit deutlichem Unterbefund beträgt 2.974.799.941 bzw. 373.304.371 counts · s und entspricht einem Unterbefund an Uran von

$$n_{\text{memory}}(\text{U}) \approx 7,89 \text{ nmol} \quad \text{bzw.} \quad n_{\text{memory}}(\text{U}) \approx 0,99 \text{ nmol} \quad (53)$$

bei der ersten bzw. zweiten Injektion oder aufsummiert für die Säule mit 292 mg Seesand

$$\sum_{i=1}^2 n_{\text{memory}}(\text{U}) = 8,88 \text{ nmol}. \quad (54)$$

Zur Validierung des verwendeten HPLC-ICP-MS-Systems für die Durchführung von MSE wurde in diesem Kapitel zum einen die Sorptionskapazität des zur Verdünnung der Säulenfüllung aus Ton genutzten Seesandes für Europium und Uran untersucht, als auch zum anderen das Ausmaß von Adsorptionseffekten an den eluatführenden Innenoberflächen quantifiziert.

Während die Verschleppung von Europium und Uran sowie deren *memory*-Effekte für die MSE nach vorhergehender Aufsättigung des HPLC-ICP-MS-Systems vernachlässigt werden können, gilt dies nicht für die Sorption beider Metallkationen am Quarzsand. Es ist allgemein bekannt, dass Europium z. B. in Batch-Versuchen ein stärkeres Adsorptionsverhalten als Uran zeigt, was sich auch in den ermittelten Werten erkennbar widerspiegelt: Das Ausmaß der Sorption am Sand allein wurde für Europium zu etwa 30 nmol und für Uran zu etwa 3 nmol, jeweils pro 100 mg Quarzsand, bestimmt. Diese Werte können bei der Auswertung der MSE mit Tonsäulen entsprechend berücksichtigt werden. Zur Ableitung dieser Werte wurde jedoch lediglich eine Quantifizierung basierend auf einem einzigen, wenn auch wiederholt gemessenen, Konzentrationswert angewendet. Im folgenden Abschnitt soll daher versucht werden einen weitreichenderen Kalibrierbereich basierend auf Injektionen mehrerer Konzentrationswerte zu nutzen.

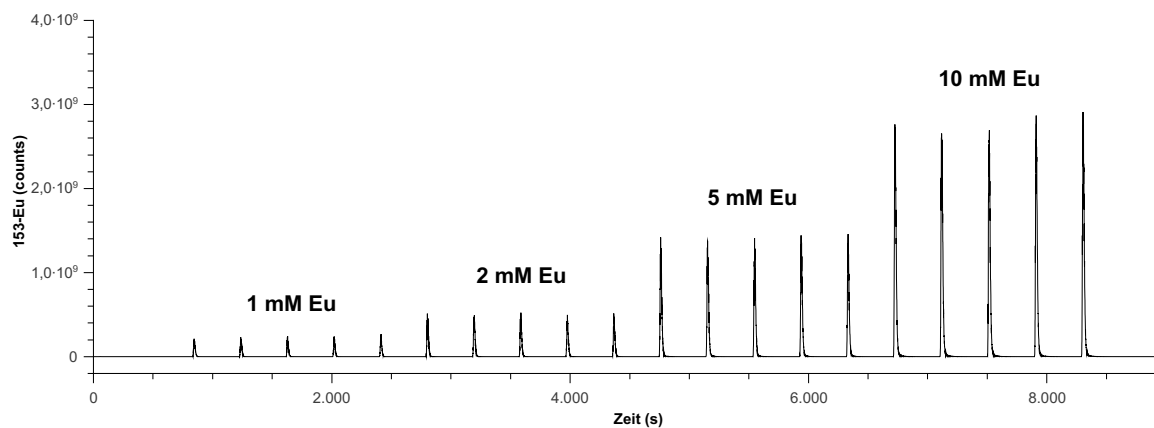
### 5.6.3 Externe Kalibrierung per Injektion

Zur quantitativen Auswertung von MSE ist zunächst eine externe Kalibrierung der ICP-MS mit HPLC-Kopplung durchzuführen. Anhand der Kalibrationsdaten können anschließend die während der MSE mit Tonsäulen detektierten Signale (Peakflächen) der Analyten Europium und Uran in Konzentrationsangaben umgerechnet werden.

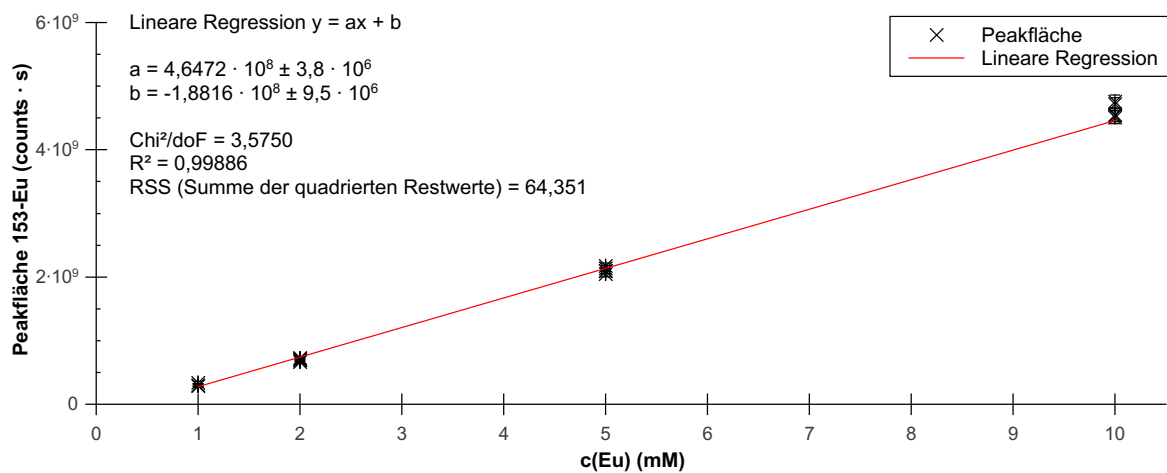
Das Europiumsignal der Kalibrierung über das Blindstück ohne Totvolumen ist in Abb. 53 gezeigt. Aus den Peakflächen wird nach Integration der Graph zur Kalibrierung erstellt (Abb. 54). Die gleiche Kalibrierung, jedoch über eine Säule mit 293 mg Quarzsand in in Abb. 55 dargestellt. Der zugehörige Kalibriergraph ist in Abb. 56 gezeigt.

Während die Peakhöhen im Vergleich zwischen der Kalibrierung über das Blindstück ohne Totvolumen und der Quarzsandsäule im Rahmen der Geräteschwankungen von Tag zu Tag vergleichbar sind, trifft dies nicht für die Peakflächen zu. Auch mit bloßen Auge ist erkennbar, dass die Peaks der Sandsäule in Abb. 55 breiter sind als die des Blindstückes in Abb. 53. Die Peakflächen im Fall der Quarzsandsäule sind größer, da das injizierte Probenvolumen bedingt durch das Vorhandensein der Säulenfüllung auseinanderläuft (vgl. Abb. 21 auf S. 56 und die Erklärung im darüberstehenden Abschnitt). Der zeitliche Versatz zwischen den beiden Messsignalen ist durch das unterschiedliche Totvolumen des Blindstücks bzw. der Quarzsandsäule zu verstehen. Außerdem wurde zu Beginn der Datenaufzeichnung zu Testzwecken zwei Mal (Blindstück) bzw. nur ein Mal (Sandsäule) Reinstwasser injiziert.

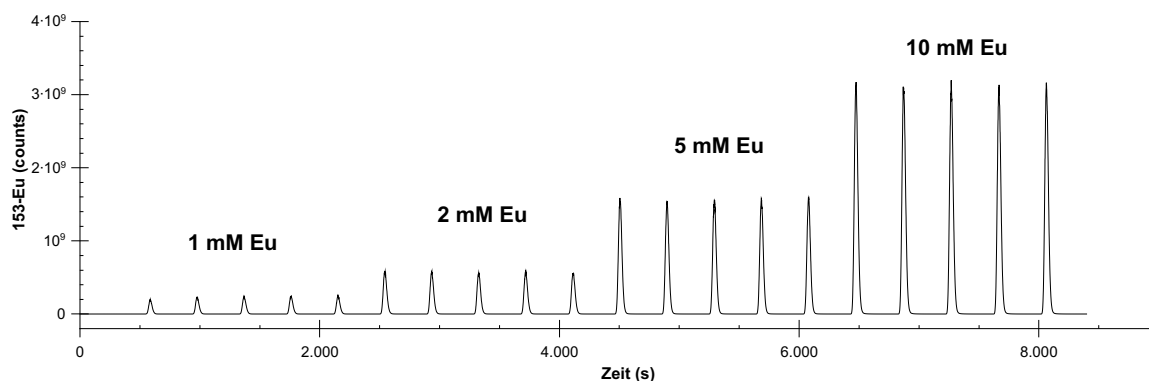
Die Kalibrierung über eine zuvor bis zum vollständigen Durchbruch mit Europium gesättigte Tonsäule (1 m-% OPA) ist in Abb. 57 abgebildet. Üblicherweise werden externe Kalibrierungen beginnend mit der am niedrigsten konzentrierten Lösung in aufsteigender Richtung durchgeführt, um die Auswirkung von Analytverschleppungen zu minimieren. Im Fall der OPA-MSE wurde die Kalibrierung jedoch mit der höchsten Konzentration begonnen und mit der jeweils nächstniedrigeren Konzentration fortgesetzt. Auf diese Weise wurde die Auswirkung einer Desorption zwischen den einzelnen Injektionen auf die Güte der Kalibriergerade vermindert. Wegen der Neigung zur Eu-Sorption ist die Kalibrierung in aufsteigender Konzentrationsreihenfolge deutlich langwieriger, da hier wiederum durch mehrfache Injektion der gleichen Konzentration zunächst auf jeder Stufe erneut der Sättigungszustand der Säulenfüllung hergestellt werden müsste.



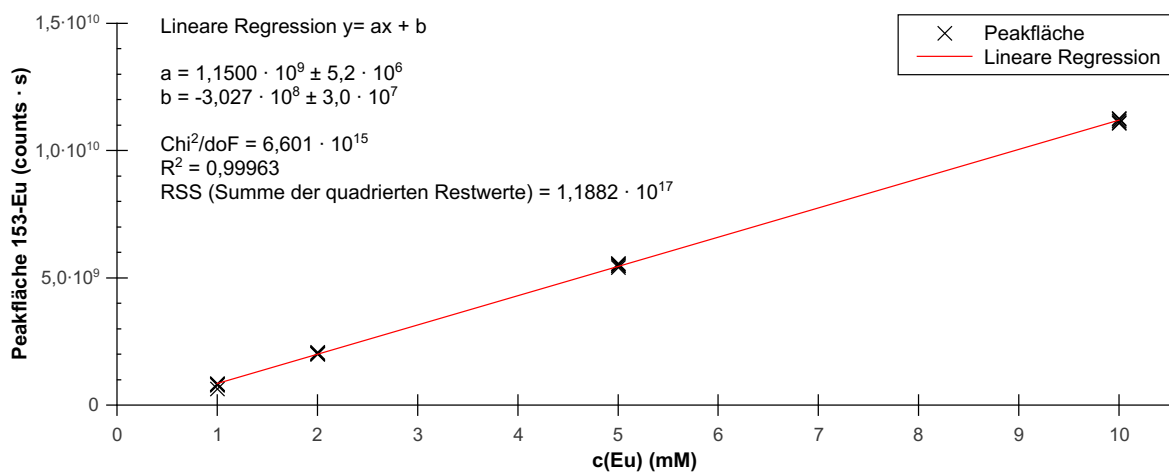
**Abb. 53** Messsignal der HPLC-ICP-MS-Kalibrierung. Jeweils fünf Injektionen aus Lösungen mit 1, 2, 5 und 10 mM Europiumperchlorat ( $V_{\text{inj}} = 5 \mu\text{L}$ ) über das Blindstück ohne Totvolumen. Zu Beginn der Datenaufzeichnung wurde zwei Mal Reinstwasser zu Testzwecken injiziert.



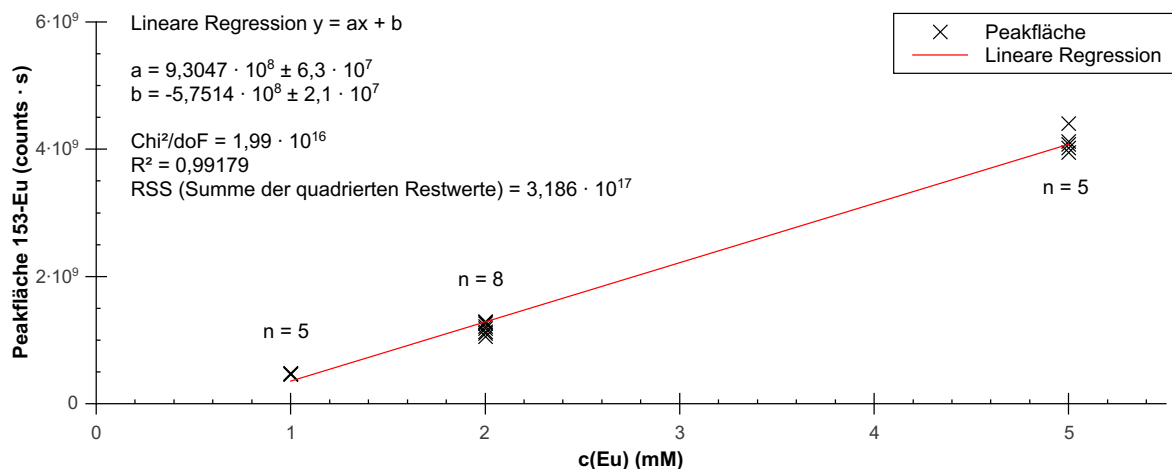
**Abb. 54** Kalibriergraph der Peakflächen als Funktion der über das Blindstück ohne Totvolumen injizierten Europiumkonzentration und lineare Regression.



**Abb. 55** Messsignal der HPLC-ICP-MS-Kalibrierung. Jeweils fünf Injektionen aus Lösungen mit 1, 2, 5 und 10 mM Europiumperchlorat ( $V_{\text{inj}} = 5 \mu\text{L}$ ) über eine Säule mit 293 mg Quarzsand. Zu Beginn der Datenaufzeichnung wurde ein Mal Reinstwasser zu Testzwecken injiziert.



**Abb. 56** Kalibriergraph der Peakflächen als Funktion der injizierten Europiumkonzentration und lineare Regression der Messwerte für eine Säule mit 293 mg Quarzsand ( $n = 5$  Injektionen pro Konzentration,  $V_{\text{inj}} = 5 \mu\text{L}$ ).



**Abb. 57** Kalibriergraph der Peakflächen als Funktion der injizierten Europiumkonzentration und lineare Regression für eine 1 m-% OPA-Tonsäule. Die Kalibrierung wurde in diesem Fall von der höchsten zur niedrigsten Konzentration durchgeführt.

Tabelle 16 zeigt einen Vergleich der erhaltenen Kalibrierfunktionen und der Güte der Anpassungen. Man erkennt, dass sich die Steigung und damit die Empfindlichkeit der Messungen mit den verschiedenen Säulen deutlich unterscheiden: Während die Empfindlichkeit vom Blindstück zur Quarzsäule erkennbar ansteigt, fällt sie zur Tonsäule hin geringfügig ab. Dieser Sachverhalt widerspricht teilweise den Erwartungen: Für das Blindstück, bei dem die geringste Beeinflussung der injizierten Probe auftritt und keine Sorption an der (nicht vorhandenen) Säulenfüllung stattfinden kann, würde man die größte Empfindlichkeit erwarten. Vom Blindstück zur reinen Sandfüllung und von der reinen Sandfüllung zur tonhaltigen Säulenfüllung würde man jeweils weitere Verschlechterung der Empfindlichkeit erwarten. Da die Kalibrierfunktionen an unterschiedlichen Tagen aufgenommen wurden, scheint die Schwankung der ICP-MS-Gerätesensitivität von Tag zu Tag eine plausible Erklärung für die derart unterschiedlichen Empfindlichkeiten zu liefern.<sup>20</sup>

Prozentual gesehen sind die Standardabweichungen der ermittelten Steigungen  $\sigma_a$  des Blindstücks (0,8 %) und der Quarzsäule (0,5 %) vergleichbar groß. Die Standardabweichung der Steigung der OPA-Säule ist jedoch prozentual gesehen deutlich größer (6,8 %). Dies bedeutet, dass die einzelnen Messpunkte pro Konzentrationspunkt der Kalibrierung jeweils stärker streuen, was den Fehler der Steigung der Kalibriergeraden über die Tonsäule vergrößert. Diese stärkere Streuung begründet sich in der zunehmenden Komplexität der Säulenfüllung: Beginnend mit einem Blindstück ohne nennenswerte Beeinflussung der injizierten Probenzone über eine Sandfüllung hin zu einer Füllung aus Sand und Opalinuston.

<sup>20</sup>Die Korrektur der gemessenen Europiumsignale anhand der Injektionsmarker-Signale im Sinne eines internen Standards, der für gewöhnlich zum Ausgleich eben dieser zeitlichen Variation in der Gerätesensitivität genutzt wird, konnte keine Verbesserung der Qualität der Regressionen bewirken.

Für alle drei Säulentypen ergeben sich negative Ordinatenschnittpunkte, wobei deren Betrag vom Blindstück über die Sand- zur Tonsäule hin zunimmt. Bei identischer Steigung bzw. Empfindlichkeit der Regressionsgeraden würde dies einer Parallelverschiebung der Geraden entlang der Abszisse (Konzentrationsachse) entsprechen und damit einer Erhöhung des Detektionslimits (*limit of detection*, *LOD*) bzw. damit verbunden auch der Bestimmungsgrenze (*limit of quantification*, *LOQ*). Der Pearson-Korrelationskoeffizient ( $R^2$ ) lässt eine Aussage über die Linearität des Zusammenhangs zwischen Abszissen- und Ordinatenwerten zu, wobei ein Wert von 1,0 einem idealen linearen Zusammenhang mit positiver Steigung entspricht und ein Wert von  $-1,0$  entsprechend einer negativer Steigung. Die  $R^2$ -Werte im vorliegenden Fall liegen insgesamt nah am Wert von 1,0. Während sich die  $R^2$ -Werte des Blindstücks und der Tonsäule nicht nennenswert unterscheiden, ist der Wert der Tonsäule geringfügig kleiner, was ebenfalls mit der zunehmenden Streuung der Wiederholmessungen aus den oberhalb genannten Gründen vereinbar ist.

Um zu überprüfen, ob eine mit Europium gesättigte Tonsäule auch nach längerer Lagerzeit ohne Eluentfluss noch auf diesem gesättigten Zustand verbleibt, wurde der folgende Versuch durchgeführt: Eine Minisäule mit 285 mg Säulenfüllung (1 m-% OPA) wurde durch zahlreiche Injektionen mit Europium gesättigt und anschließend abgeklemmt und ohne Eluentfluss verschlossen über den Zeitraum von einer Woche gelagert. Nach diesem Zeitraum wurde die Säule erneut angeschlossen und beim üblichen Fluss von  $40\ \mu\text{L}/\text{min}$  Reinstwasser weiteren Injektionen von Europium mit geringem Eu-Gehalt unterzogen (s. Abb. 58). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind in Abb. 58 nur die ausgewerteten Peakhöhen und -flächen abgebildet. Der Abstand zwischen aufeinanderfolgenden Injektionen innerhalb einer Sequenz<sup>21</sup> beträgt  $11,53 \pm 0,06\ \text{min}$ ,  $n = 21$  bei dieser Messreihe. Der Abstand von der letzten Injektion einer Sequenz bis zur ersten Injektion der darauffolgenden Sequenz schwankt, da hierzwischen die Datenaufzeichnung der ICP-MS für die nächste Sequenz

<sup>21</sup>Dieser Wert setzt sich zusammen aus der zuvor in der Methode festgelegten Laufzeit von 10 min pro Injektion und der Dauer, die der Probengeber benötigt, um die nächste Injektion vorzubereiten (Aufziehen der Probe, Spülen der Nadel und Bewegungen des Greifarms zwischen den Arbeitsschritten).

**Tab. 16** Vergleich der Kalibrierparameter sowie der Güte ihrer Anpassungen gemäß  $y = a \cdot x + b$  aus den Abb. 54, 56 und 57.  $a$ : Steigung ( $10^8\ \text{counts} \cdot \text{s} \cdot (\text{mM})^{-1}$ ),  $\sigma_a$ : Standardabweichung der Steigung ( $10^8\ \text{counts} \cdot \text{s} \cdot (\text{mM})^{-1}$ ),  $b$ : Ordinatenschnittpunkt ( $10^8\ \text{counts} \cdot \text{s}$ ),  $\sigma_b$ : Standardabweichung des Ordinatenschnittpunktes ( $10^8\ \text{counts} \cdot \text{s}$ ),  $R^2$ : Pearson-Korrelationskoeffizient.

Säule	$a$	$\sigma_a$	$b$	$\sigma_b$	$R^2$
ZDV	4,647	0,038	$-1,882$	0,095	0,9989
$\text{SiO}_2$	11,50	0,052	$-3,027$	0,30	0,9996
1 m-% OPA	9,305	0,63	$-5,751$	0,21	0,9918

gestartet werden muss. Der Abstand beträgt hier  $13,0 \pm 0,7$  min,  $n = 3$ . Somit liegen zwischen den einzelnen Sequenzen Zeiträume, die etwa eine bis eineinhalb Minuten länger sind als zwischen den Injektionen innerhalb einer Sequenz. Dieser zeitliche Unterschied beeinflusst aber die Aussagekraft der Experimente nicht. Man erkennt in Abb. 58, dass etwa ab der elften Injektion von 5  $\mu\text{L}$  der 2 mM Europiumperchloratlösung die Peakflächen und -höhen ein Plateau erreichen. Dies entspricht dem Sättigungszustand der Säulenfüllung mit Europium, der somit auch nach längerer Lagerung der Säule durch einige Injektionen <sup>22</sup> wieder erreicht ist. Diese Interpretation wird unterstützt durch die folgenden sechs Injektionen der höherkonzentrierten Europiumperchloratlösung während Sequenz vier: Das Messsignal springt direkt auf das höhergelegene Plateau ohne zuvor erneut mit jeder weiteren Injektion allmählich anzusteigen, wie es bei einer weiteren Sorption von Europium notwendig wäre. Es kann also davon ausgegangen werden, dass die Säule bereits auf dem niedrigeren Plateau vollständig mit Europium gesättigt war.

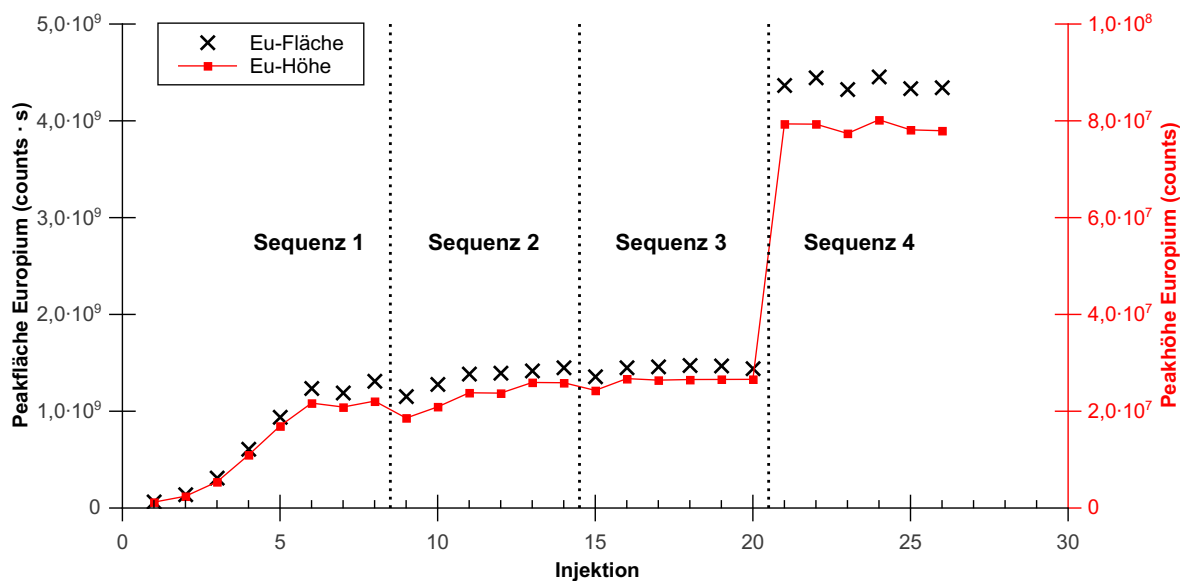
#### 5.6.4 Totzeit und Porosität der genutzten Säulentypen

Die Totzeit eines chromatographischen Systems kann durch die Injektion einer Inertsubstanz über die verwendete Säule und Zeitmessung bis zu deren Detektion im Detektor bequem ermittelt werden. Hierzu muss sich die Markersubstanz jedoch auch wirklich inert gegenüber der stationären Phase verhalten (vgl. Abschnitt 4.3.3). Verschiedentlich werden Zweifel geäußert, ob Bromid, Iodid oder gar molekulares Brompropan überhaupt die Anforderung an dieses inerte Verhalten dem verwendeten Ton bzw. Sand gegenüber aufweisen.

Da andere Methoden zur sicheren Bestimmung der Totzeit, wie z. B. die Verwendung radioaktiv markierter Substanzen, aus verschiedenen Gründen ausscheiden, wird die Totzeit und die Porosität der genutzten Säulen auf andere Weise bestimmt: Über die zu untersuchende Säule wird ein konstanter Fluss von 40  $\mu\text{L}/\text{min}$  an Eluent gepumpt, der mit 1-Brompropan versetzt wurde (10  $\mu\text{L}$  1-Brompropan in 500 ml Reinstwasser). Wird nun wiederholt 10  $\mu\text{L}$  Reinstwasser über die Säule injiziert, so wird jede Injektion durch einen negativen Ausschlag der Messkurve detektiert. Durch Auswertung der Minima dieser Ausschläge kann die Totzeit anschließend durch Differenzbildung mit dem Zeitpunkt der Injektion errechnet werden. Wegen des erhöhten Aufwandes wurde dieses Vorgehen lediglich in einer Versuchsreihe anhand mehrerer Injektionen für jeden der verwendeten Säulentypen repräsentativ durchgeführt. Die so erhaltenen Totzeiten und Porositätswerte sind in Tabelle 17 gezeigt. Das Totvolumen bzw. die Totzeit des gesamten Systems (*void time*) ab dem HPLC-Probengeber bis zur Detektion in der ICP-MS wurde ohne Säule anhand von wiederholter Injektion von 10  $\mu\text{L}$  Reinstwasser in einen 1-Brompropan-haltigen Eluentenstrom über das Blind-

<sup>22</sup>Gesamtmenge an injiziertem Europium bei zehn Injektionen:  $n_{\text{ges}}(\text{Eu}) = 10 \cdot 5 \mu\text{L} \cdot 2 \text{ mM} = 100 \text{ nmol}$



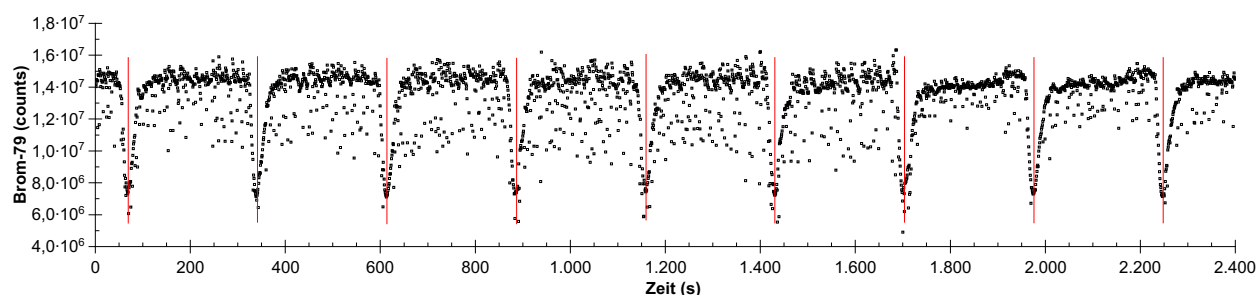


**Abb. 58** Peakhöhen und Peakflächen für 26 aufeinanderfolgende Injektionen von Europium (dauer insgesamt 5,1 h) über eine 1 m-% OPA-Tonsäule, die nach ihrer vorhergehenden Sättigung durch Europiuminjektionen (nicht abgebildet) eine Woche gelagert wurde. Während den Sequenzen 1 bis 3 wurden jeweils 5 µL einer 2 mM Europiumperchloratlösung injiziert (20 Injektionen). Während Sequenz 4 wurden 5 µL einer 5 mM Europiumperchloratlösung für die Injektionen verwendet. Die Verbindungslinien zwischen den Datenpunkten der Peakhöhen dienen zur Führung des Auges und zur besseren Unterscheidung. Rohdaten in Tabelle 20 im Anhang auf S. XXII.

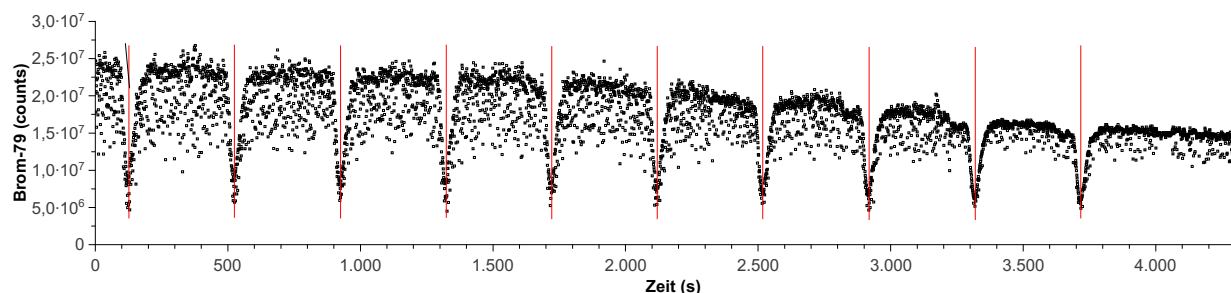
**Tab. 17** Durch Injektion von 10 µL Reinstwasser in einen Eluentenstrom von  $\dot{V} = 40 \mu\text{L}/\text{min}$  Reinstwasser mit einem Zusatz von 20 µL/L 1-Brompropan ermittelte Werte der Totzeit  $t_0$ , Totvolumen  $V_{\text{tot}}$  und Porosität  $\varepsilon$  der genutzten Säulentypen. Das ZDV-Blindstück beinhaltet keine stationäre Phase und ein vernachlässigbar kleines geometrisches Innenvolumen, daher können für diesen Säulentyp kein flüssigkeitsgefülltes Innenvolumen und somit keine Porosität der Säulenfüllung  $\varepsilon$  bestimmt werden. Die Totzeit  $t_0$  des ZDV-Blindstücks entspricht der Totzeit des gesamten HPLC-Instrumentes vom Injektor bis zum Zerstäuber ohne Säule (*void time*). Durch Multiplikation mit dem Eluentenstrom erhält man das entsprechende Totvolumen  $V_{\text{tot}}$  des Instrumentes ohne Säule (*void volume*). Die Porosität  $\varepsilon$  wird hier als Quotient aus dem flüssigkeitsgefüllten Innenvolumen der jeweiligen Säule  $V_{\text{liquid}}$ , jeweils nach Abzug des *void volume*, und dem berechneten geometrischen Säuleninnenvolumen  $V_{\text{geo}} = \pi \cdot \left(\frac{\text{I.D.}}{2}\right)^2 \cdot L_c$  der leeren Säulen ( $L_c = 20 \text{ mm}$ ) bestimmt, also per 
$$\varepsilon = \frac{V_{\text{liquid}} - 71,1 \text{ s} \cdot \dot{V}}{V_{\text{geo}}} = \frac{V_{\text{liquid}} - 47,4 \mu\text{L}}{V_{\text{geo}}}.$$

Säulentyp	Füllung	Masse (mg)	$t_0$ (s)	$V_{\text{tot}}$ (µL)	$V_{\text{liquid}}$ (µL)	$V_{\text{geo}}$ (µL)	$\varepsilon$
ZDV	keine	keine	$71,1 \pm 0,5$	$47,4 \pm 0,3$	kein	kein	keine
2 mm I.D.	SiO <sub>2</sub>	100	$130 \pm 1$	$86,7 \pm 0,7$	$149,3 \pm 0,7$	63	0,625
3,5 mm I.D.	SiO <sub>2</sub>	293	$211,1 \pm 0,70$	$140,7 \pm 0,5$	$86,7 \pm 0,7$	192	0,485
3,5 mm I.D.	1 m-% OPA	285	$224 \pm 1$	$149,3 \pm 0,7$	$140,7 \pm 0,5$	192	0,530

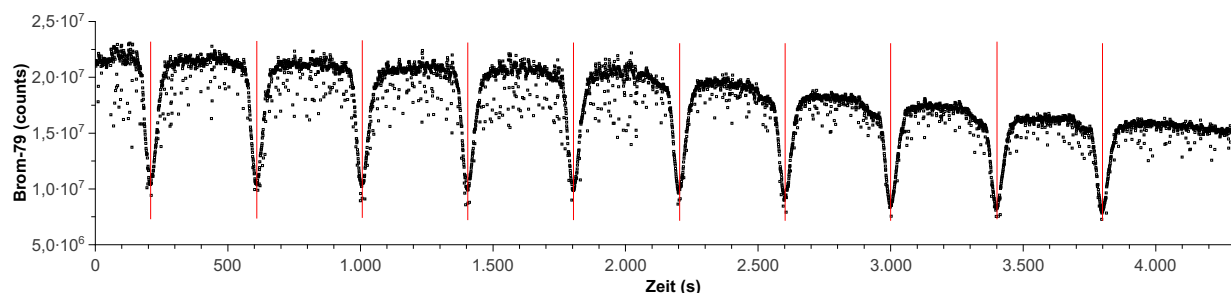
stück ohne Totvolumen bei einem Fluss von 40  $\mu\text{L}/\text{min}$  ermittelt (s. Abb. 59). Anschließend wurden die Totvolumina des gesamten Systems inklusive verschiedener in der Arbeit verwendeter Säulen und stationärer Phasen (*dwell time*) ermittelt (Abb. 60, Abb. 61 und Abb. 62). Der Eluent bestand für diese Experimente aus einer Mischung von 500 ml Reinstwasser mit 10  $\mu\text{L}$  1-Brompropan.



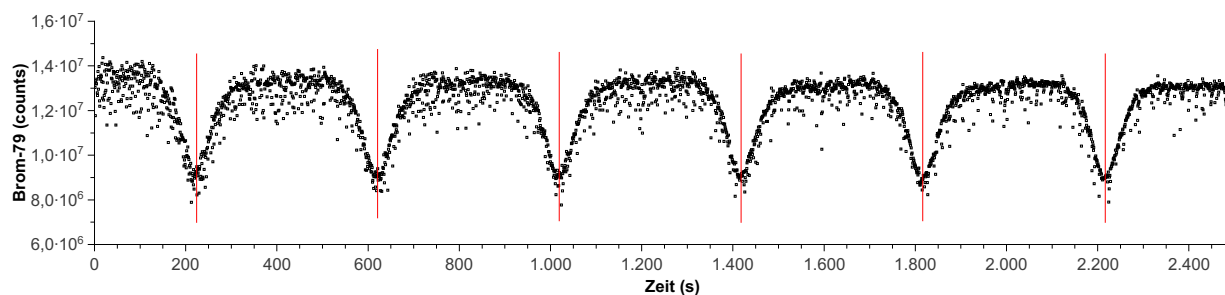
**Abb. 59** Ermittlung der Totzeit des chromatographischen Systems (*void time*) anhand wiederholter Injektion von 10  $\mu\text{L}$  Reinstwasser in einen 1-Brompropan-haltigen Eluentenstrom (10  $\mu\text{L}$  1-Brompropan in 500 ml Reinstwasser) über das Blindstück ohne Totvolumen (HPLC-ICP-MS-Kopplung, Fluss 40  $\mu\text{L}/\text{min}$ ).



**Abb. 60** Ermittlung der Durchflusszeit (*dwell time*) anhand wiederholter Injektion von 10  $\mu\text{L}$  Reinstwasser in einen 1-Brompropan-haltigen Eluentenstrom (10  $\mu\text{L}$  1-Brompropan in 500 ml Reinstwasser) über eine Säule mit 2 mm Innendurchmesser und 100 mg Quarzsandfüllung (HPLC-ICP-MS-Kopplung, Fluss 40  $\mu\text{L}/\text{min}$ ).



**Abb. 61** Ermittlung der Durchflusszeit (*dwell time*) anhand wiederholter Injektion von 10  $\mu\text{L}$  Reinstwasser in einen 1-Brompropan-haltigen Eluentenstrom (10  $\mu\text{L}$  1-Brompropan in 500 ml Reinstwasser) über eine Säule mit 3,5 mm Innendurchmesser und 293 mg Quarzsandfüllung (HPLC-ICP-MS-Kopplung, Fluss 40  $\mu\text{L}/\text{min}$ ).



**Abb. 62** Ermittlung der Durchflusszeit (*dwelt time*) anhand wiederholter Injektion von 10  $\mu\text{L}$  Reinstwasser in einen 1-Brompropan-haltigen Eluentenstrom (10  $\mu\text{L}$  1-Brompropan in 500 ml Reinstwasser) über eine Säule mit 3,5 mm Innendurchmesser und 285 mg Säulenfüllung bestehend aus 1 m-% Opalinuston und 99 m-% Quarzsand (HPLC-ICP-MS-Kopplung, Fluss 40  $\mu\text{L}/\text{min}$ ).

### 5.6.5 Ergebnisse basierend auf Frontalchromatographie

Dynamische Sorptions-Desorptionsuntersuchungen mit MSE in HPLC-ICP-MS-Kopplung können als Frontalanalysen mit kontinuierlicher Probenzufuhr in Form des HPLC-Eluenten durchgeführt werden (s. Abschnitt 3.2.2 ab S. 44). Hierfür ist es notwendig, dass mit der HPLC schnelle Gradienten gefahren werden können, um scharfe Stufen bei der Aufgabe der Probenlösung zu erhalten (vgl. Abb. 16 auf S. 45). Für diese Experimente wurde daher die HPLC-Anlage zur Erzeugung schneller Gradienten umgebaut.

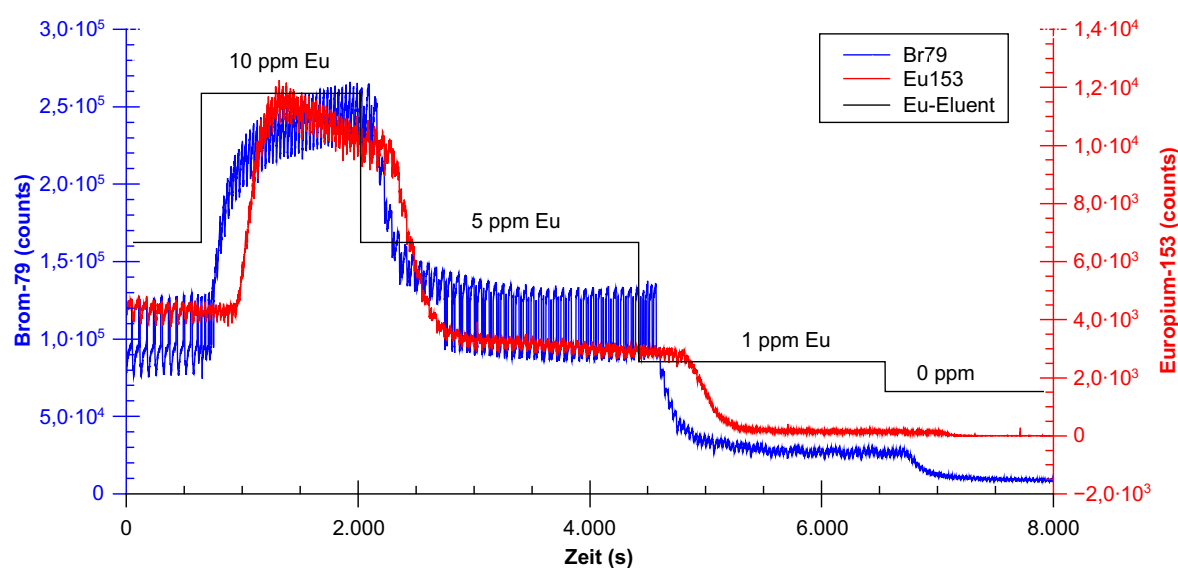
Das hauptsächliche Ziel bestand in der Reduzierung des Totvolumens der HPLC-Apparatur zwischen der Position, an der die beiden einzelnen Eluentenströme vereinigt werden und der Minisäule (vgl. Abb. 17 auf S. 47). Hierzwischen liegen folgende Bauteile: Eine statische Mischkammer (*mixer*), in der die zuvor nur mit einem Y-Stück vereinten Eluentenströme gründlich durchmischt werden, eine Filterkammer, die Druckmessung, der Pulsationsdämpfer sowie das Spülventil.<sup>23</sup> Die Bauteile besitzen ein durchströmtes Innenvolumen von insgesamt 600 bis 900  $\mu\text{L}$  je nach Gegendruck. Bei dem geringen verwendeten Eluentenfluss von 40  $\mu\text{L}/\text{min}$  würde es bei diesem Totvolumen bereits 15 bis 22,5 Minuten dauern, bevor der gewählte Gradient den Einlass der Säule überhaupt erreicht.<sup>24</sup> Als Maßnahmen zur Umrüstung auf schnelle Gradienten wurden daher Filterkammer, Druckmessung, Pulsationsdämpfer und Spülventil<sup>25</sup> abgeklemmt und die Säule mit einer HPLC-Kapillaren unmittelbar hinter dem Y-Stück im Hochdruckbereich der Pumpe angeschlossen.

<sup>23</sup>Die Auflistung gilt für die binäre Pumpe. Bei der Kapillarpumpe ist statt des manuellen Spülventils ein elektromagnetisches Spülventil (EMPV, *electromagnetic purge valve*) und ein zusätzlicher Flusssensor verbaut.

<sup>24</sup>Bei dieser Abschätzung ist die Überleitung zum und das Totvolumen des Probengebers der HPLC selbst sowie des Säulenthermostats noch nicht einmal berücksichtigt.

<sup>25</sup>bei der Kapillarpumpe zusätzlich das EMPV und der Flusssensor, s.o.

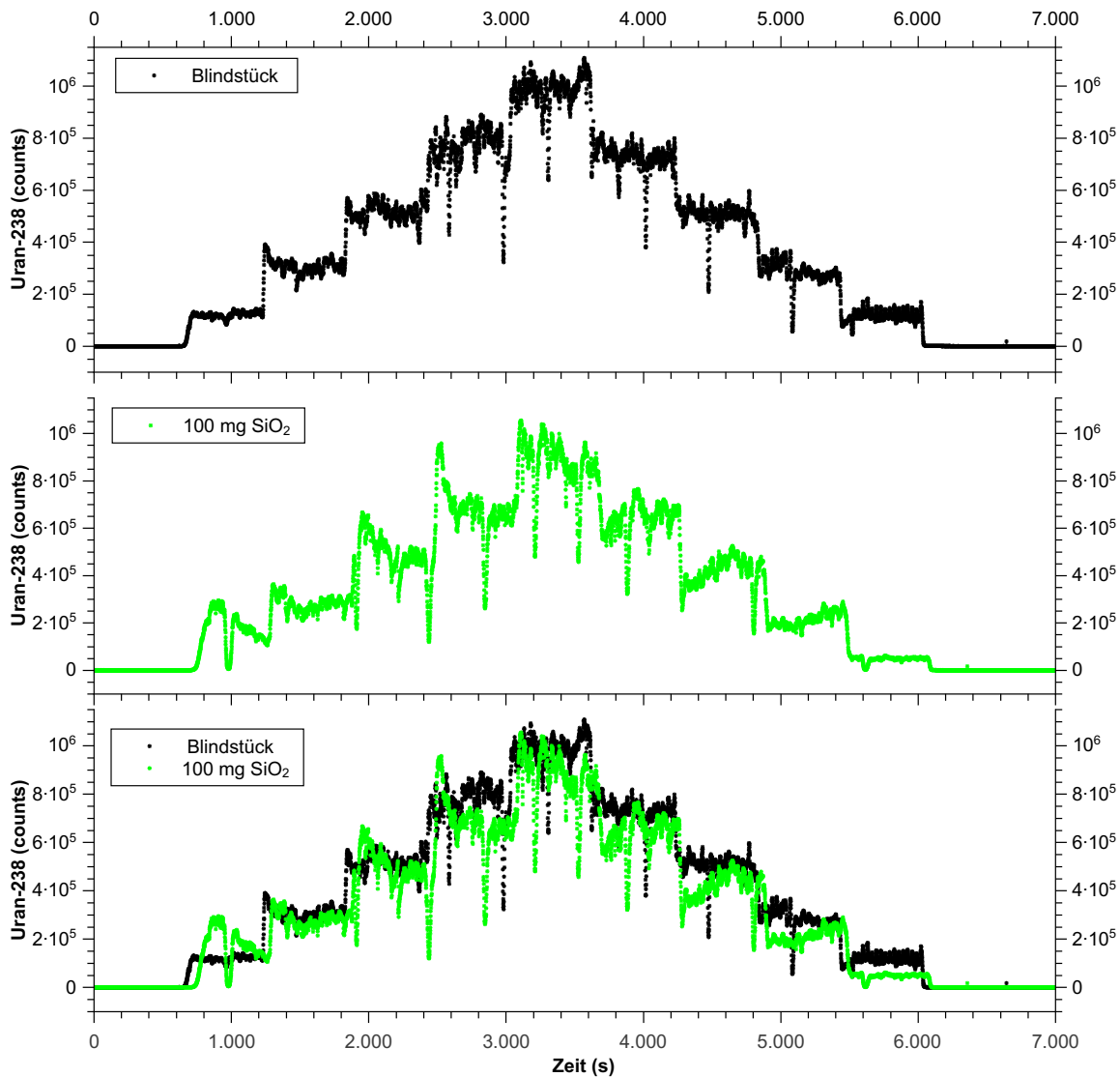
Das wesentliche Ziel, das schnelle Ansprechen des entstehenden Gradienten auf die Änderung der Zusammensetzung des Eluenten wurde auf diese Weise erreicht. Auch ohne zusätzliche Mischkammer ist die Vermischung der beiden einzelnen Eluenten mit dem Y-Stück ausreichend. Da es sich bei beiden Eluenten um Reinstwasser mit geringen Zusätzen handelt, ist für eine gründliche Durchmischung wie z. B. bei Eluenten unterschiedlicher Viskosität oder Polarität keine Mischkammer vonnöten. Das Entfernen des Pulsationsdämpfers führt jedoch auch zu einer sichtbaren Welligkeit des Signals in der nachgeschalteten ICP-MS-Detektion. Die einzelnen Hübe der beiden Pumpenköpfe werden durch den ausgebauten Pulsationsdämpfer nicht mehr abgeschwächt, was zum stärkeren Pulsieren des Laufmittelstroms führt (erkennbar z. B. in Abb. 63).



**Abb. 63** Ausschnitt aus einer Frontalanalyse mit Europiumperchloratlösung an einer reinen Kaolinitssäule ( $m_{\text{Kaolinit}} = 200 \text{ mg}$ ), Eluentvolumenstrom  $\dot{V} = 40 \mu\text{L/min}$ .

Anhand einer Frontalanalyse und den resultierenden Durchbruchkurven von Europium an Kaolinit erkennt man eine signifikante Retardierung von Europium im Vergleich zum Referenzmarker 1-Brompropan (Abb. 63). Die Auswertung der gezeigten Daten wird in Abschnitt 5.7.1 ab S. 141 vorgenommen.

Abb. 64 zeigt den Vergleich eines Uran-Gradienten über das Blindstück (ZDV) im Vergleich mit dem gleichen Gradienten über eine 100 mg Quarzsandsäule. Die beiden Messkurven sind jeweils einmal separat sowie zum direkten Vergleich überlagert gezeigt. Man erkennt im Vergleich, dass das Uransignal im Fall der mit Quarzsand gefüllten Säule deutlich unruhiger ist, als im Fall des Blindstückes. Dies ist durch das Vorhandensein der stationären Phase zu erklären, die aus Parti-



**Abb. 64** Überprüfung der Inertheit des Kopplungssystems anhand eines Uran-Gradienten (Uranylinitratlösung) über das Blindstück (obere Messkurve) im Vergleich mit einer 100 mg Quarzsandsäule mit einem Innendurchmesser von 2 mm (mittlere Messkurve) sowie beider Messkurven zum direkten Vergleich überlagert (unterer Graph).

keln besteht, welche noch dazu einer Größenverteilung ihres Durchmessers unterliegen. Hierdurch kommt es zu einem unstetigeren Signal (vgl. van-Deemter-Theorie, Abschnitt 3.2.1 ab S. 42 sowie Abb. 21 auf S. 56). Während beim Blindstück die Höhen der einzelnen Stufen auf der Ordinate bei aufsteigender als auch bei absteigender Urankonzentration identisch ausfallen, ist dies bei der Säule mit Quarzsandfüllung nicht mehr der Fall. Hier liegt die gemessene Urankonzentration stets unterhalb der über das Blindstück gemessenen Konzentration, was für eine Sorption des Urans am Seesand spricht. Außerdem fällt auf, dass diese Differenz während des absteigenden Teils der Frontalanalyse stärker ausgeprägt ist als beim Teil mit von Stufe zu Stufe steigenden Konzentrationen.

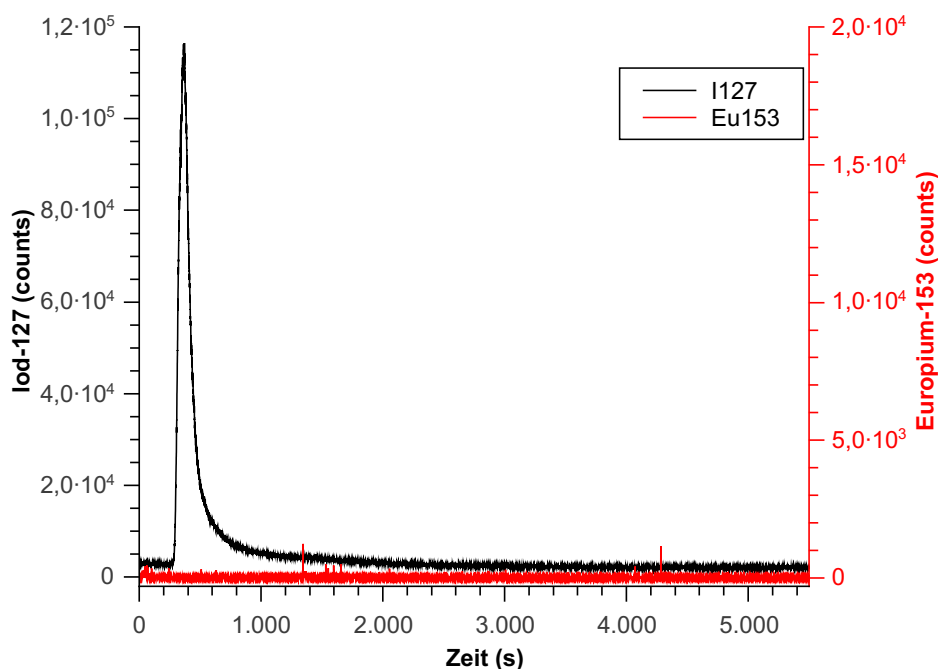
Das heißt auch, dass bei der mit Seesand gefüllten Säule die Stufenhöhen des aufsteigenden und absteigenden Astes nicht auf einer Höhe liegen. Zusammenfassend kann hieraus gefolgert werden, dass der verwendete Quarzsand im neutralen pH-Bereich bereits Uran adsorbiert. Das Ausmaß dieser Adsorption wurde bereits weiter oberhalb quantifiziert (s. Gl. (54) auf S. 108 und im dazugehörigen Text).

Das Signal über die Quarzsandsäule hinkt dem Blindstücksignal sowohl beim Beginn als auch am Ende jeder Stufe zeitlich hinterher. Der Grund hierfür besteht in dem vergrößerten flüssigkeitsdurchströmten Volumen der mit Quarzsand gefüllten Säule im Vergleich zum Blindstück ohne Totvolumen. Die Differenz beträgt stets 54 s. Mit dem vorgegebenen Volumenstrom von  $40 \mu\text{L}/\text{min}$  kann hieraus durch Multiplikation das flüssigkeitsdurchströmte Volumen der Quarzsandsäule zu  $36 \mu\text{L}$  abgeschätzt werden. Das geometrische Innenvolumen der Säule ( $L_c = 20 \text{ mm}$  und I.D. =  $2 \text{ mm}$ ) beträgt  $63 \mu\text{L}$  ( $\pi \cdot (0,5 \cdot \text{I.D.})^2 \cdot L_c$ ). Durch Division des flüssigkeitsdurchströmten Volumen durch das geometrische Innenvolumen erhält man die Porosität  $\varepsilon$  zu 0,57. Dieser Wert ist in etwa vergleichbar mit dem Wert von 0,63, der anhand von Injektionen bestimmt wurde (vgl. Tabelle 17 auf S. 115).

### 5.6.6 Ergebnisse basierend auf der Injektion diskreter Probenzonen

Bei der Injektion kleiner Volumina über eine Minisäule werden am Säulenausgang diskrete Peaks als Messsignal erwartet. Bei einer einmaligen Injektion von Europium zusammen mit Natriumiodid als Injektionsmarker ( $m(\text{Eu}) = 90 \text{ ng}$ ;  $m(\text{I}^-) = 12 \text{ ng}$ ;  $V_{\text{inj}} = 2 \mu\text{L}$ ) über eine reine Kaolinitssäule mit  $m(\text{Kaolinit}) = 200 \text{ mg}$  ist erkennbar, dass auch nach einer langen Wartezeit (über 5000 s) ab der Injektion kein Europium von der Säule eluiert wird (s. Abb. 65). Im Gegensatz hierzu beginnt der Injektionsmarker Iodid bereits nach 270 s (Peakbeginn bzw. 365 s Peakmaximum) zu eluieren. Auch bei weiteren Injektionen mit gleicher Laufzeit nach der Injektion sowie auch bei schneller aufeinanderfolgenden und zahlreichen Injektionen wird zunächst kein Europium eluiert. Es kann also davon ausgegangen werden, dass Europium quantitativ sorbiert und von Kaolinit vollständig zurückgehalten wird.

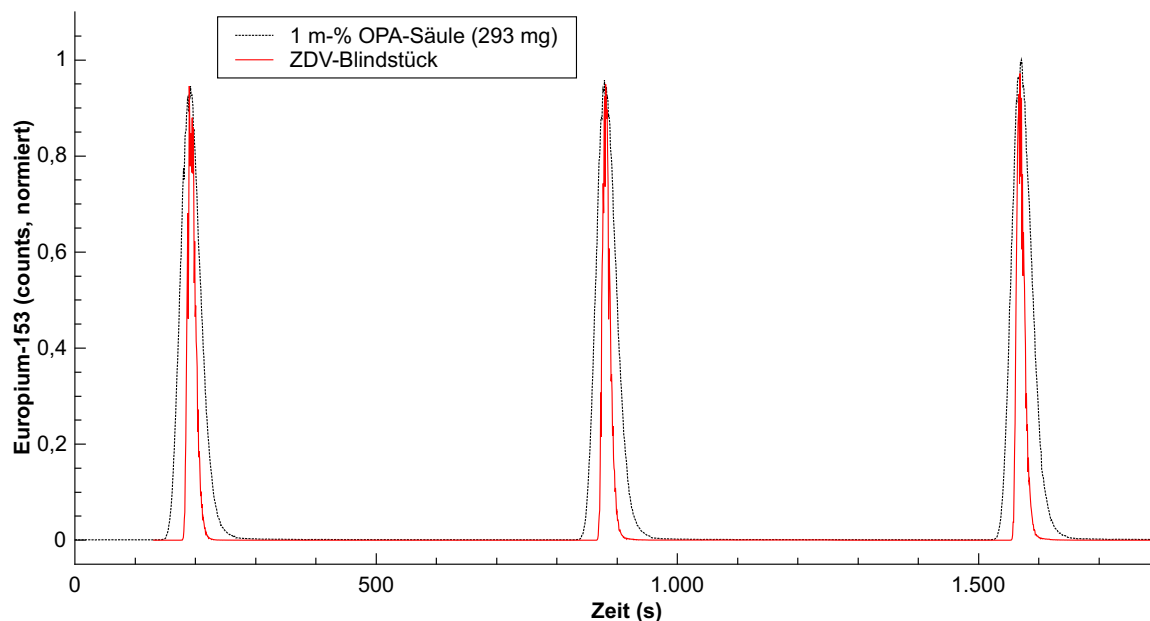
Die im Theorieteil in Abschnitt 3.4 beschriebene und in Abb. 21 auf S. 56 gezeigte Verbreiterung der injizierten Probenzone aufgrund der HPLC-Säule kann anhand der durchgeführten Experimente im Vergleich zwischen dem Blindstück ohne Totvolumen (ZDV, *zero dead volume*) und den mit Ton-Sand-Gemisch gefüllten Säulen beobachtet werden. In Abb. 66 sind drei aufeinanderfolgende Injektionen zum direkten Vergleich miteinander abgebildet. Jede der beiden einzelnen Messreihen wurde jeweils normiert, um gleiche Peakhöhen zu erhalten und damit eine Vergleichbarkeit zwischen den beiden Messreihen zu ermöglichen. Da das durchströmte Volumen im Fall



**Abb. 65** Einmalige Injektion von 90 ng Europium zusammen mit 12 ng Iodid gelöst in 2  $\mu\text{L}$  Reinstwasser (entspricht 45 ppm Eu und 6 ppm Iodid) über eine reine Kaolinitssäule ( $m_{\text{Kaolinit}} = 200 \text{ mg}$ ) bei einem Fluss an mobiler Phase von  $\dot{V} = 40 \mu\text{L/min}$  Reinstwasser.

der Experimente mit Säule exakt um das geometrische Innenvolumen der Säule abzüglich der Säulenfüllung geringer ist, entsteht ein zeitlicher Versatz zwischen ZDV-Messungen und Injektionen mit Säule. Um dennoch die Peaks miteinander vergleichen zu können, wurde die Zeitachse der ZDV-Injektionen an die der Injektionen über die Säule angepasst. Hierzu wurde die gesamte ZDV-Spur um 120 Sekunden zu größeren Zeiten verschoben und der zweite und der dritte Peak jeweils um weitere 200 Sekunden. Auf diese Weise sind die Peakspitzen aller drei gezeigten Peaks deckungsgleich und die Peakformen in Abb. 66 können nun direkt verglichen werden. Die Peaks der Injektionen über die Tonsäule sind, wie zu erwarten, deutlich breiter als die Injektionen über das Blindstück. In beiden Fällen weisen die Signale ein Tailing auf, das im Fall der Tonsäule noch etwas ausgeprägter ist als für das Blindstück, da zum einen die Säulenfüllung selbst und zum anderen auch die Aufweitung des Flusspfades auf den Innendurchmesser der Säule wesentlich zur Peakverbreiterung beiträgt.

Neben den beiden zuvor genannten Aspekten nimmt jedoch auch mit Zunahme der Heterogenität des Säulenmaterials die Peakverbreiterung zu. Beim Übergang vom relativ homogenen Seesand als alleinige Säulenfüllung zu den mit Seesand verdünnten Tonsäulen ist also eine weitere Peakverbreiterung zu erwarten. In Abb. 67 ist jeweils ein normierter Peak nach der Injektion über das Blindstück und die mit Sand bzw. Sand-Ton-Gemisch gefüllte Säule vergrößert dargestellt. Es ist



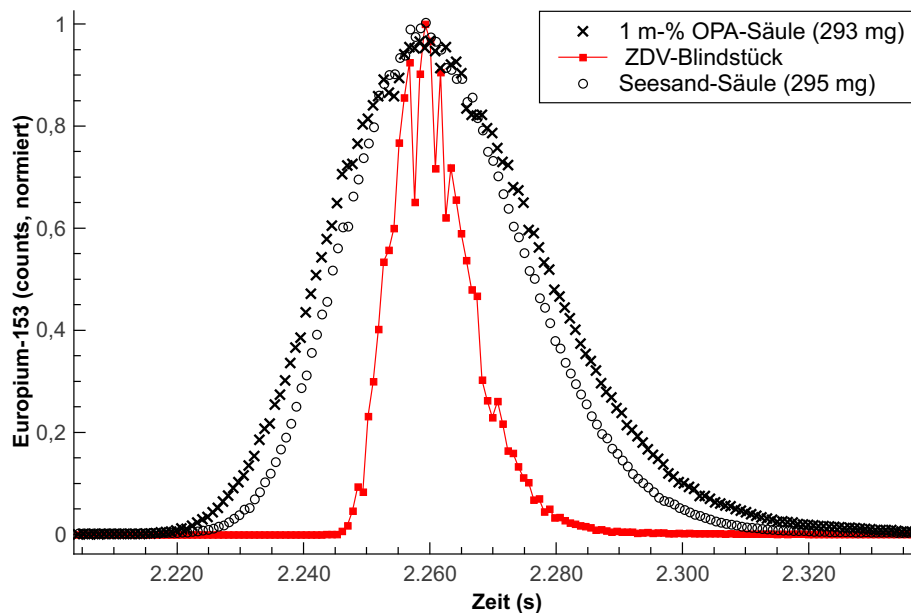
**Abb. 66** Vergleich von drei aufeinanderfolgenden Europium-Injektionen über das ZDV-Blindstück (schmale Peaks) bzw. über eine Tonsäule mit 293 mg einer 1 m-% OPA-Füllung (breitere Peaks). Die Messsignale wurden jeweils normiert. Die Blindstück-Kurve wurde zudem um 130 s zu höherer Zeit verschoben dargestellt, um überlagerte Peaks zu Zwecken der besseren Vergleichbarkeit zu erzielen.

erkennbar, dass in der Tat die Füllung mit dem Sand-Ton-Gemisch zu einer signifikanten Verbreiterung des Peaks im Vergleich zur reinen Seesandfüllung führt. Somit hat selbst der geringe prozentuale Anteil von nur einem Massenprozent Opalinuston in der Säulenfüllung einen deutlichen Einfluss. Trotz aller peakverbreiternden Einflüsse und dem Auftreten des Tailings ist die zugrunde liegende Gauss-Form der Peaks in Abb. 67 noch gut erkennbar.

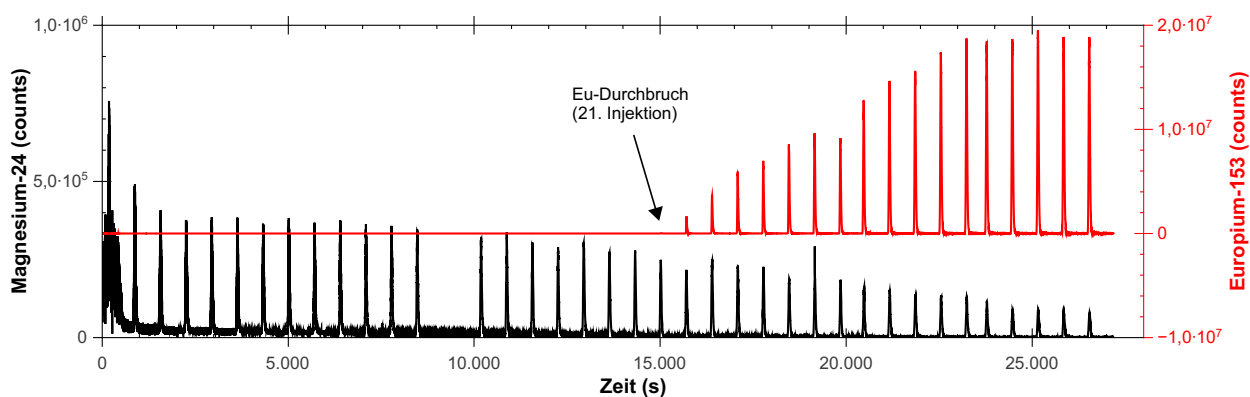
Bei der wiederholten Injektion von jeweils 5  $\mu$ l einer 2 mM Europiumperchloratlösung über eine 1 m-% Opalinuston-Säule (s. Abb. 68) kann zunächst 20 Injektionen lang kein Europiumsignal detektiert werden. Erst mit der 21. Injektion bricht Europium durch und kann am Säulenausgang detektiert werden. Das gemessene Signal steigt über 13 Injektionen von Injektion zu Injektion an und bleibt bei den letzten fünf Injektionen etwa auf dem gleichen Niveau.

Das Magnesiumsignal dient lediglich dazu, stattgefundene Injektionen erkennbar zu machen, da in diesem Stadium der Experimente noch kein dezidiert Injektionsmarker hierzu verwendet wurde. Es fällt auf, dass das Magnesium-Signal mit steigender Zahl der Injektionen zunächst allmählich und mit dem Europium-Durchbruch stärker abfällt. Es wird davon ausgegangen, dass es sich hierbei um eine Art Auslaugung (*bleeding*) des Säulenmaterials handelt.





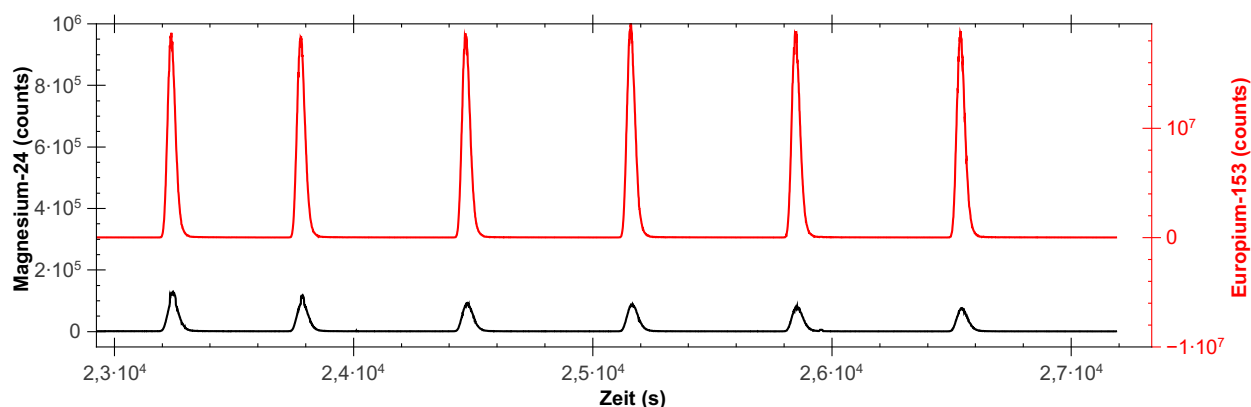
**Abb. 67** Repräsentativer Vergleich der normierten Messsignale nach der Injektion über die verschiedenen verwendeten Säulen bzw. Säulenfüllungen. Die Datenpunkte wurden entlang der Abszisse verschoben, sodass die Peakmaxima deckungsgleich sind, um sie besser vergleichen zu können.



**Abb. 68** Wiederholte Injektion von jeweils 5 µl einer 2 mM Europiumperchloratlösung über eine 1 m-% Opalinuston-Säule. Der Durchbruch des Europiums (oberes Messsignal) erfolgte mit der 21. Injektion. Die  $^{24}\text{Mg}$ -Spur (unteres Messsignal) dient als Ersatz für den in diesem Experiment noch nicht genutzten Injektionsmarker.

Demnach sorbiert das injizierte Europium zunächst quantitativ auf der Säule. Im Bereich des Signalanstieges verbleibt nur noch ein von Injektion zu Injektion kleiner werdender Anteil des injizierten Europiums auf der Säule. Im Bereich der Sättigung wird entweder kein weiteres Europium auf der Säule sorbiert und die injizierte Menge passiert unverzögert die Säule oder aber das injizierte Europium wird im Sinne eines dynamischen Gleichgewichtes sorbiert und verdrängt wiederum die gleiche Menge an Europium von der Säule. Zwischen diesen beiden Möglichkeiten kann anhand der vorliegenden experimentellen Daten nicht unterschieden werden.<sup>26</sup>

Nimmt man eine langsame Kinetik für die Desorption des Europiums von der Säule in den Zeiten zwischen zwei aufeinanderfolgenden Injektionen an, so kann man den angewendeten experimentellen Modus der einzelnen Injektionen als Variante der Frontalchromatographie verstehen. Mit jeder weiteren Injektion an Europium steigt die auf der Säule sorbierte Konzentration (ohne zwischen den Injektionen signifikant zu sinken). Dies entspricht im Prinzip einer FC mit zeitlich verzögertem Zustrom. Argumente, die für eine solche langsame Desorptionskinetik sprechen sind zum einen die geringe Signalintensität der Europium-Spur zwischen den Peakmaxima (s. „Nulllinien“ zwischen den Peaks in Abb.69 und und zum anderen die Tatsache, dass bei der Fortsetzung von Experimenten am darauffolgenden Versuchstag der sorptive Zustand des vorangehenden Tages binnen einiger weniger Injektion wieder erreicht ist. Jedoch steigt das Ausmaß des Peaktailings nach einer Injektion mit steigender Konzentration der injizierten Lösung und mit zunehmender Menge Europium, die auf der Säule bereits sorbiert ist (Beladung der Säule).



**Abb. 69** Vergrößerte Darstellung des Europium-Signals (obere Kurve) und des Magnesium-Signals (untere Kurve) der sechs letzten Injektionen aus Abb. 68 zur Verdeutlichung der langsamen (bzw. nicht erfassbaren) Europium-Desorptionskinetik im Fall der 1 m-% Opalinuston-Säule.

<sup>26</sup>Aufschluss würde hier die Injektion von nicht natürlich vorkommenden Europiumisotopen über eine Minisäule geben. Im anschließenden Detektionsschritt könnte der Verbleib des injizierten Radioisotops auf der Säule oder die (ungehinderte) Passage nachgewiesen werden.

Eine grobe Abschätzung der Sorptionskapazität des in der Säule befindlichen Opalinustons kann basierend auf der literaturbekannten (s. Tabelle 5 auf S. 25) Kationenaustauschkapazität (*CEC*) vorgenommen werden:

$$m(\text{Säulenfüllung}) = 293 \text{ mg} \quad (55)$$

$$\text{OPA-Gehalt} = 1\% \quad (56)$$

$$m(\text{OPA in Säule}) = 1\% \cdot 293 \text{ mg} = 2,93 \text{ mg} \quad (57)$$

Anhand dieser Masse des in der Säule enthaltenden Opalinustons kann nun die Sorptionskapazität für dreiwertiges Europium abgeschätzt werden:

$$\text{Kapazität}(\text{Eu}^{3+}) = \frac{CEC}{3} \cdot M(\text{Eu}) \cdot m(\text{OPA in Säule}) \quad (58)$$

$$= \frac{12 \text{ meq}/100\text{g}}{3} \cdot 152 \text{ g/mol} \cdot 2,93 \text{ mg} \quad (59)$$

$$\approx 18 \mu\text{g} \quad (60)$$

Mit einem Injektionsvolumen  $V_{\text{inj}}$  von  $5 \mu\text{L}$  bei einer Europiumkonzentration  $c(\text{Eu})$  von  $2 \text{ mM}$  kann die Masse an Europium, die pro Injektion aufgegeben wird errechnet werden:

$$m(\text{Eu pro Injektion}) = V_{\text{inj}} \cdot c(\text{Eu}) \cdot M(\text{Eu}) \quad (61)$$

$$= 5 \mu\text{L} \cdot 2 \text{ mM} \cdot 152 \text{ g/mol} \quad (62)$$

$$\approx 1,5 \mu\text{g} \quad (63)$$

Dividiert man nun die Sorptionskapazität der Säule für dreiwertiges Europium mit der Masse an Europium, die pro Injektion aufgegeben wird, so erhält man die Zahl der Injektionen bis zur Sättigung der Säule  $n_{\text{Inj,Sat}}$ :

$$n_{\text{Inj,Sat}} = \frac{\text{Kapazität}(\text{Eu}^{3+})}{m(\text{Eu pro Injektion})} = \frac{18 \mu\text{g}}{1,5 \mu\text{g}} \quad (64)$$

$$= 12 \quad (65)$$

Basierend auf der Kationenaustauschkapazität sollte also rein rechnerisch der Durchbruch nach der zwölften Injektion einer  $2 \text{ mM}$  Europiumperchloratlösung erfolgen. Bei der experimentellen Durchführung (s. Text oberhalb sowie Abb. 68) erfolgt der Durchbruch des Europiums jedoch erst mit der 21. Injektion. Die Abschätzung basierend allein auf der *CEC* ist also nicht ausreichend. Die obige Abschätzung lässt andere Sorptionseffekte, die nicht auf dem Austausch der Kationen des

Tons basieren, und Rückhaltung durch Ausfällung aussen vor. Gerade am homogenisierten Ton mit seiner großen Oberfläche sind auch Sorptionsvorgänge an Ecken und Kanten des Tons zu erwarten, die keinen Austausch an Kationen nach sich ziehen. Außerdem wird eine eventuelle Adsorption an der Säulenwand und dem zur Verdünnung verwendeten Seesand nicht berücksichtigt. Diese Effekte wären zusätzlich für eine bessere Abschätzung zu quantifizieren und zu berücksichtigen.

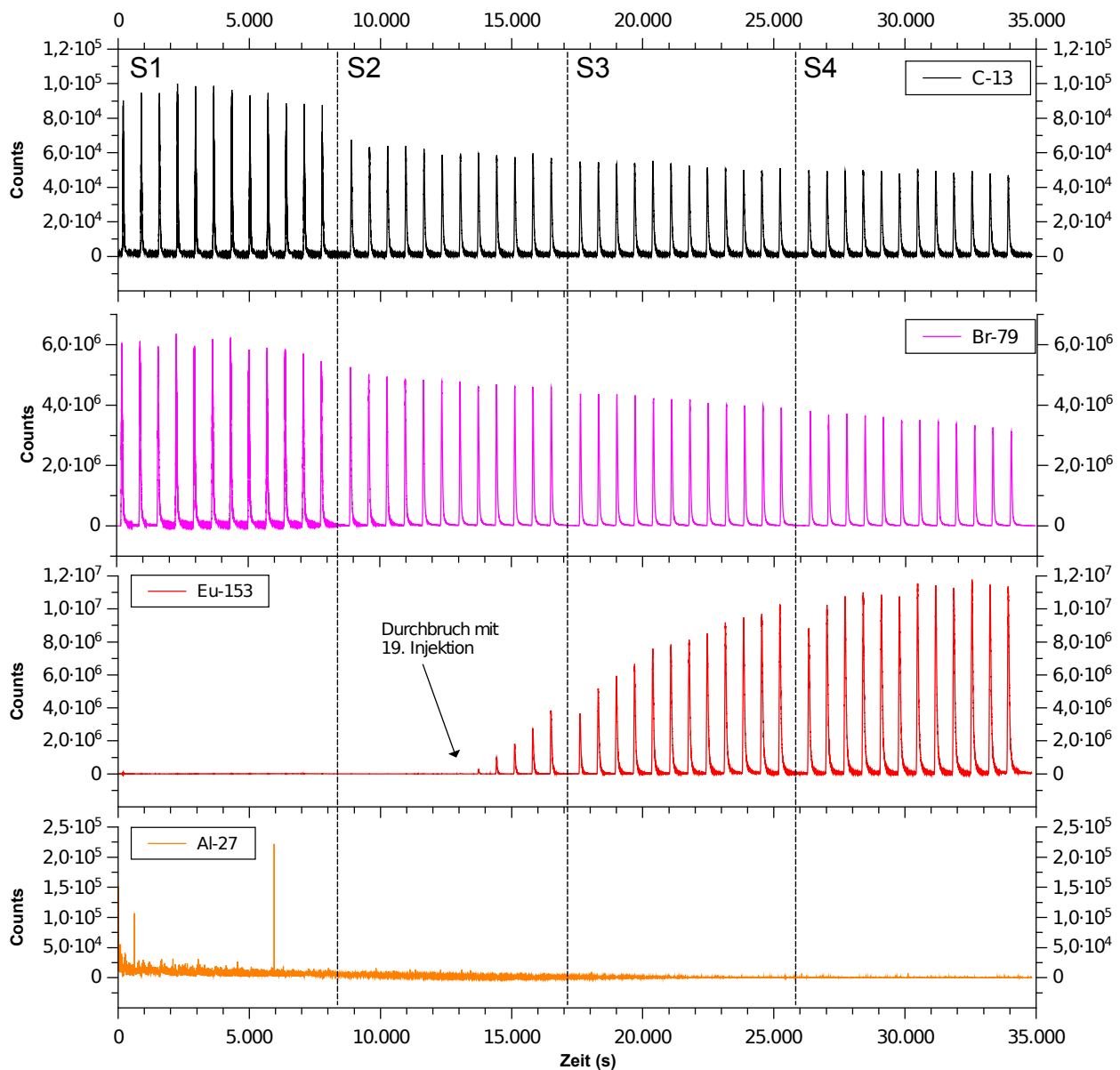
Die von Abb. 70 bis 74 gezeigten MSE wurden nacheinander mit einer neu gepackten Säule mit einem Gehalt von 1 m-% Opalinuston und 99 m-% Quarzsand durchgeführt. Am Ende des Tages wurde der Fluss über die Säule gestoppt und die Säule in der Apparatur belassen.

Abb. 70 zeigt vier Mal je zwölf Injektionen aus einem Probenfläschchen, in dem sich 2 mM Europiumperchloratlösung zusammen mit 20 mM  $^{13}\text{C}$ -markiertem Natriumlactat befand (1 ml Gesamtvolumen). Zu diesem Probenvolumen von 1 ml wurde noch 1  $\mu\text{l}$  Brompropan als Injektionsmarker hinzugefügt. Die  $^{13}\text{C}$ -Spur startet höher und pendelt sich dann bei etwa 50.000 counts ein. Am Anfang werden also natürliche Organikbestandteile des Tons eluiert und die späteren 50.000 counts entsprechen der Menge, die in Form von  $^{13}\text{C}$ -markiertem Lactat pro Injektion die Säule passieren.

Die  $^{79}\text{Br}$ -Spur zeigt den Zeitpunkt der Injektion an, da Brompropan als Neutralsubstanz die Säule weitestgehend unverzögert passieren kann. Die Bromspur fällt mit der Zeit erkennbar ab. Diese Abnahme ist tatsächlich der Verdunstung des leichtflüchtigen Brompropans geschuldet, die durch den hohen Dampfdruck der organischen Substanz begünstigt wird. Die Verflüchtigung erfolgt durch das Septum<sup>27</sup> des Probenfläschchens hindurch.

Europium bricht in Gegenwart des 10-fachen Lactatüberschusses bereits mit der 19. Injektion durch. Also zwei Injektionen früher als in Abwesenheit des Lactates (s. Abb. 68 oberhalb), dort war der Durchbruch erst nach der 21. Injektion erfolgt. Zudem verläuft der Anstieg des Europiumsignals jetzt deutlich flacher und es sind mehr Injektionen notwendig, um das Sättigungsniveau zu erreichen. Während der Anstieg vom Durchbruch bis zur Sättigung ohne Lactat 13 Injektionen lang ist, vergehen hierfür in Anwesenheit von Lactat 22 Injektionen (Faktor 1,7 länger). Die Sorption des Europiums erfolgt also langsamer bzw. wird durch die Anwesenheit des Lactats gehemmt, sodass mehr Europium pro Injektion den Ton passiert bzw. weniger Europium pro Injektion auf dem Ton sorbiert. Auch das in der Sättigung erreichte Niveau des Europiumsignals liegt mit Lactat

<sup>27</sup>Es erfolgt innerhalb eines Monats keine Verflüchtigung des in der Probe enthaltenen Wassers. Experimentell signifikante Wassermengen können das Septum, auch in dessen Zustand nach mehrmaliger Perforation mit der Nadel des Probengebers, nicht durchdringen. Dies wurde stichprobenartig im Zeitraum von drei Wochen durch wiederholtes Wiegen von drei Probenfläschchen überprüft. Es kann also durch die Verhinderung der Verdunstung des enthaltenen Wassers keine Änderung der Konzentration der Proben stattfinden.



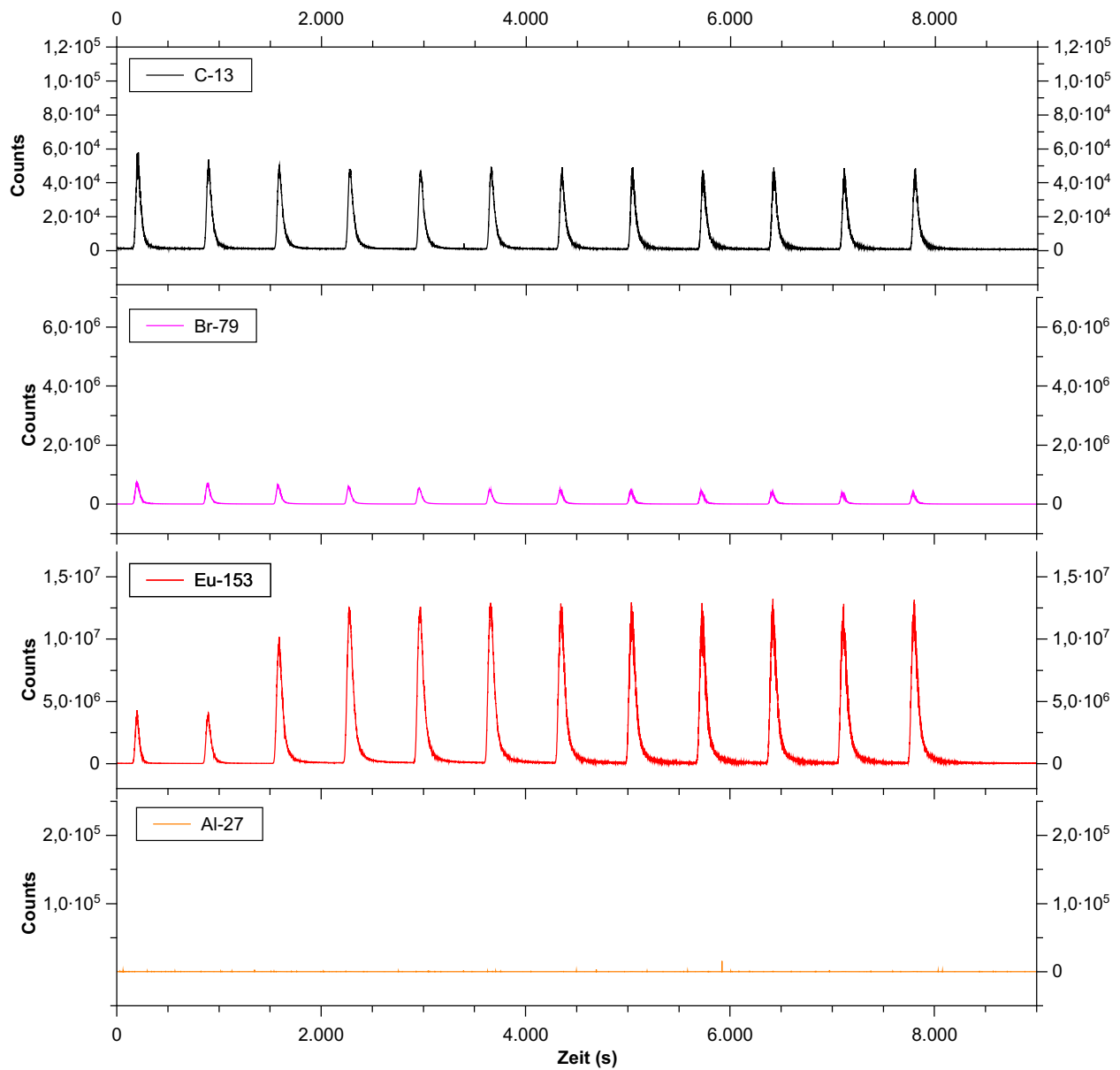
**Abb. 70** Wiederholte Injektion (4 Sequenzen (S1 bis S4) à 12 Injektionen) von jeweils 5  $\mu$ l einer 2 mM Europiumperchloratlösung, die ebenfalls 20 mM  $^{13}$ -C-markiertes Natriumlactat anhält, über eine 1 m-% Opalinuston-Säule. Dem Probenvorrat im Vial von 1 ml wurde 1  $\mu$ l Brompropan als Injektionsmarker zugesetzt. Der Durchbruch des Europiums erfolgt mit der 19. Injektion. Die Zeitdauer des gesamten gezeigten Experimentes beträgt etwa 10 Stunden.

niedriger ( $1,25 \cdot 10^7$  counts im Vergleich zu  $1,90 \cdot 10^7$  counts ohne Lactat, Faktor 0,66). In Anwesenheit komplexierender Organikbestandteile nimmt also die Rückhaltefähigkeit des Tons ab. Die  $^{27}\text{Al}$ -Spur in Abb. 70 ist lediglich abgebildet, um zu zeigen, dass kein relevanter Aluminiumuntergrund vorhanden ist, also kein Aluminium von der Säule eluiert wird. Die Uran-Spur (nicht abgebildet) lässt ebenfalls keinen Uran-Untergrund erkennen. Das natürlich im Ton vorkommende Uran wird also von Europium bei Injektionen dieser Konzentrationen nicht verdrängt.<sup>28</sup> Opalinuston selbst besteht zu etwa 10 m-% aus Aluminium und enthält 4 mg/kg natürliches Uran (RFA-Ergebnisse einer Pulvertablette).<sup>[126]</sup> Die Gehalte an Aluminium bzw. Uran, die mit Reinstwasser in Batch-Versuchen aus OPA extrahiert werden können, betragen für Aluminium  $2,7 \pm 0,2$  mg/kg OPA bzw. für Uran  $2,9 \pm 0,3$  µg/kg OPA.<sup>[118]</sup>

Die Fortsetzung der Europium-Lactat-Injektionen am folgenden Versuchstag ergibt die in Abb. 71 gezeigten Messkurven. Die  $^{13}\text{C}$ -Spur startet bei etwa 60.000 counts, kehrt aber bis zur vierten Injektion auf die vom Vortag bekannten 50.000 counts pro Injektion zurück. Jede Injektion ist weiterhin am Signal des Brompropans zu erkennen, die Intensität ist jedoch massiv gesunken, was die Hypothese der Verdunstung des Inertmarkers bestätigt. Auch im Fall der Europiumspur ist nach der vierten Injektion das Niveau des Vortages ( $1,25 \cdot 10^7$  counts) erreicht und das Plateau der Sorption ist konstant. Nach wie vor ist kein Aluminium-Untergrund zu erkennen. Um die Frage, ob das am Ton sorbierte Europium von dreiwertigem Aluminium verdrängt werden kann zu klären, wurden direkt anschließend zunächst Injektionen mit 2 mM Aluminiumnitratlösung durchgeführt. In Abb. 72 sind die Messkurven von 41 aufeinanderfolgenden Injektionen dargestellt. Anhand der Aluminium-Spur erkennt man, dass das Aluminium an OPA sorbiert. In den ersten Injektionen verläuft diese Sorption noch quantitativ, ab der dritten Injektion bricht Aluminium schrittweise durch, d.h. Aluminium sorbiert nicht mehr quantitativ und ein Teil passiert die Säule ohne zu sorbieren. Dieser Anstieg verläuft bis zur Sättigung gegen Ende der 41 Injektionen auf  $4,6 \cdot 10^6$  counts. Die Europiumspur lässt erkennen, dass mit jeder Aluminiuminjektion das in den vorherigen Experimenten sorbierte Europium schrittweise wieder vom Ton verdrängt wird.<sup>29</sup> Es tritt ein Entsättigungseffekt auf, der in dem Maße abnimmt, mit dem die Aluminium-Spur die Sättigung erreicht. Es kann also davon ausgegangen werden, dass dreiwertiges Aluminium auf OPA sorbiertes Europium verdrängt und hier ein kompetitiver Effekt vorliegt. Aluminium als dreiwertiges Kation  $\text{Al}^{3+}$  besitzt eine hohe Ladungsdichte bedingt durch den kleinen Ionenradius und kann somit im Einklang mit der Hofmeister-Reihe<sup>[127,128]</sup> dreiwertiges Europium sehr gut verdrängen.

<sup>28</sup>Diese Schlussfolgerung beruht auf dem Vorwissen aus den erst weiter unterhalb gezeigten Verdrängungsexperimenten, bei denen injiziertes Aluminium in der Lage ist, das natürlich vorkommende Uran vom Ton zu verdrängen.

<sup>29</sup>Anmerkung: Eine Injektion von purem Reinstwasser vermag dies nicht zu leisten. Die Europium-Desorption wird also nicht durch einen etwaigen Druckpuls der Injektion oder das Umschalten des HPLC-Ventils verursacht.



**Abb. 71** Zwölf weitere Injektionen als Fortsetzung der Messreihe aus Abb. 70 am darauffolgenden Tag aus demselben Injektionsfläschchen. Der Fluss über die Säule war über Nacht gestoppt.

Unerwartet erfolgte die Desorption des natürlichen Urans, die zudem zeitlich verzögert zur Desorption des Europiums stattfand.<sup>30</sup> Die Tatsache, dass die Desorption zeitlich verzögert zu der Desorption von Europium einsetzt, lässt zum einen folgern, dass Aluminium stärker verdrängend als Europium wirkt und zum anderen, dass es spezielle Uran-Sorptionsplätze geben muss, zu denen entweder Europium keine Affinität besitzt, oder die für Europium gar nicht zugänglich sind, die aber im Gegenzug von Aluminium aufgesucht und unter Verdrängung des auf dem Adsorptionsplatz vorhandenen Europiums eingenommen werden. Es wird quasi keine weitere Desorption von organischen Bestandteilen detektiert. Lactat sorbiert also entweder nicht am Ton oder wird von dreiwertigem Aluminium bei der injizierten Konzentration nicht verdrängt. In Anbetracht der negativen Ladung des Lactates und des Anionenausschlusses an Tonoberflächen, dürfte der erste Fall zutreffen. Auffällig sind die starken Ausschläge der  $^{13}\text{C}$ - und der  $^{238}\text{U}$ -Spur bei ca. 35.600 sec in Abb. 72. Hierbei handelt es sich aller Wahrscheinlichkeit nach um eine Spezies, die aus natürlichem Uran und natürlicher Organik besteht und durch injiziertes Aluminium verdrängt wird, um anschließend mit dem übrigen Aluminium zusammen zu eluieren.

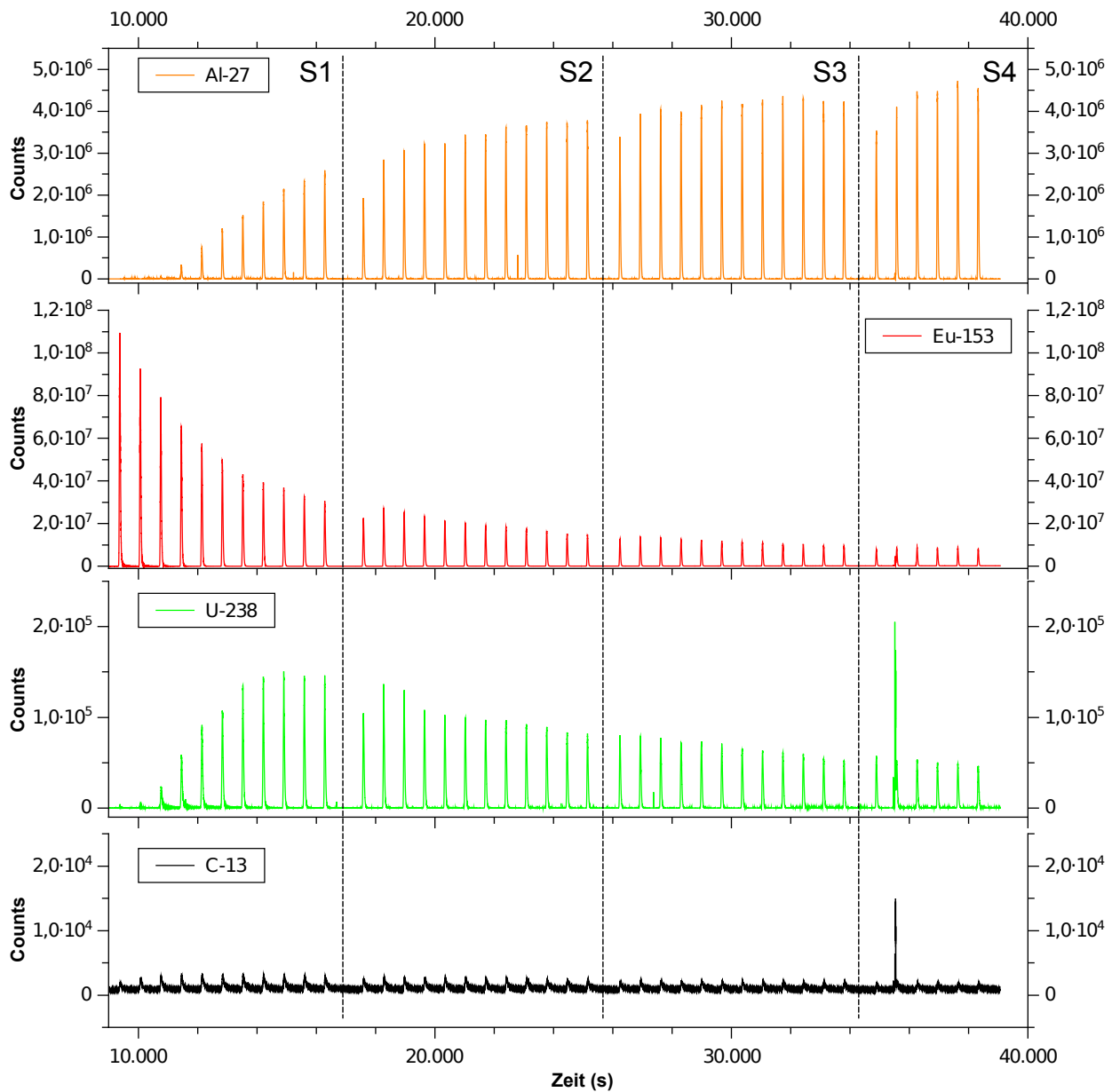
Inwiefern die gezeigten Desorptionen (eventuell auch zusätzlich) durch den pH-Sprung bei der Injektion der salpetersauren Lösung (und nicht der eigentlichen Verdrängung durch Aluminium selbst) verursacht werden, steht die endgültige Klärung noch aus. Hierzu müssten Injektionen von salpetersaurem Reinstwasser mit dem gleichen pH-Wert wie dem der Aluminiumlösung, jedoch ohne Aluminiumgehalt, auf eine mit Europium gesättigte Säule injiziert werden. Das Ausmaß dieses Effektes wird jedoch als gering eingeschätzt: Europium wurde als verdünnte Perchloratlösung eingesetzt während die Aluminium-Stammlösung in zwei- bis dreiprozentiger Salpetersäure (zertifizierter ICP-MS-Metallstandard) ebenfalls nach entsprechender Verdünnung mit Reinstwasser verwendet wurde. Durch die jeweilige Verdünnung sind die jeweils injizierten Lösungen daher deutlich weniger sauer als ihre Stammlösungen. Zudem werden nur geringe Volumina in den Eluentenstrom der HPLC injiziert, was zu einer weiteren drastischen Verdünnung führt.

Bei der Fortsetzung der Verdrängung am nächsten Versuchstag (s. Abb. 73) ist nach vier Injektionen der Zustand des Vortages bzgl. der gemessenen Intensitäten erreicht. Das Aluminium-Signal ist auf dem Niveau des Vortages und die Entsättigung sowohl des Europiums als auch des natürlichen Urans setzt sich weiter fort. Auch weiterhin wird keine natürliche Organik detektiert.

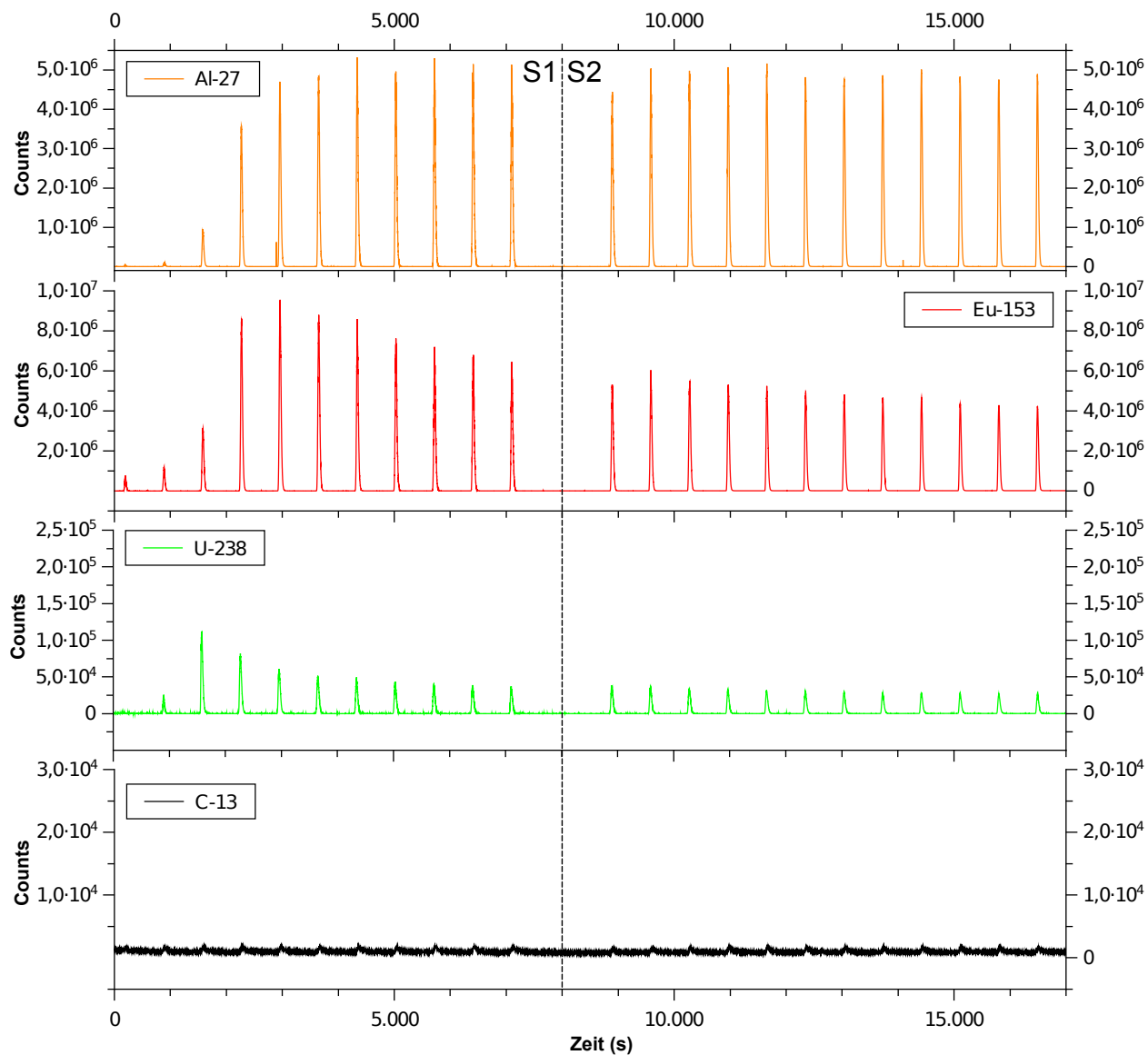
---

<sup>30</sup> Anmerkung: Die Säule wurde zu keiner Zeit mit uranhaltiger Lösung beaufschlagt, d. h. es handelt sich um natürlich im Ton vorkommendes Uran.





**Abb. 72** Fortsetzung des Experimentes: Wiederholte Injektion von jeweils 5 µl einer 2 mM Aluminiumnitratlösung über dieselbe Säule, die durch die vorherigen Injektionen aus aus Abb. 70 und 71 mit Europium vorbelegt war. Es sind insgesamt 41 Injektionen gezeigt (Sequenz S1: 11 Injektionen, S2 und S3: jeweils 12 Injektionen und Sequenz S4: 6 Injektionen).



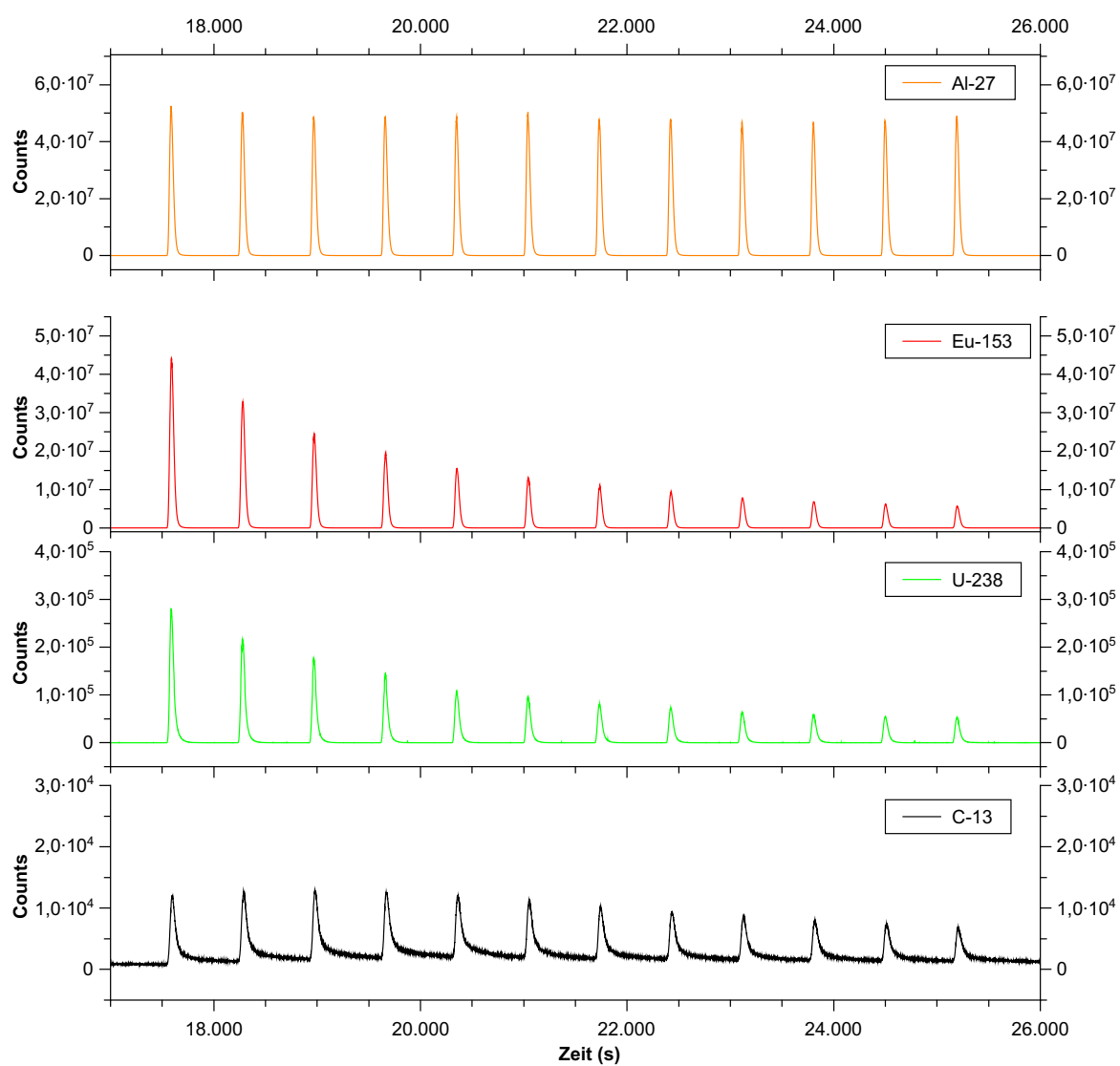
**Abb. 73** Fortsetzung der Injektionen aus Abb. 72 am darauffolgenden Tag (11 Injektionen in Sequenz S1 und 12 Injektionen in Sequenz S2) aus demselben Injektionsfläschchen. Der Fluss über die Säule war über Nacht gestoppt. Hinweis: Die Ordinate der Europium-Spur ist im Vergleich zu Abb. 72 um eine Zehnerpotenz vergrößert.

Für die nun folgenden Injektionen (s. Abb. 74) wurde die Konzentration des Aluminiums um das Zehnfache auf 20 mM gesteigert. Das detektierte Aluminiumsignal steigt direkt und bei allen weiteren Injektionen auf eine Peakhöhe von  $5 \cdot 10^7$  counts, was dem Zehnfachen des Signals der 2 mM Aluminiumlösung entspricht.<sup>31</sup> Die Säule ist also bereits vollständig mit Aluminium gesättigt und jede weitere Menge an Aluminium kann die Säulenpackung unretardiert passieren, führt also zu keiner höheren Beladung der Säule mit Aluminium. Das Europiumsignal steigt ebenfalls um den Faktor zehn (von  $4,5 \cdot 10^6$  counts, dem letzten Wert der Verdrängung durch 2 mM Aluminiumlösung aus Abb. 72 auf  $4,5 \cdot 10^7$  counts, dem ersten Wert in Abb. 74), fällt jedoch anschließend erneut in Form einer Entsättigung ab. Auch im Fall des Urans wurde die Desorption kurzfristig deutlich gesteigert. Die Peaks flachen jedoch im gleichen Ausmaß ab wie die des Europiums. Im Vergleich fällt das Europiumsignal relativ zum Uransignal etwa gleich schnell ab. Auffällig ist, dass bei diesen Injektionen, im Vergleich zu allen vorherigen Injektionen dieser Messreihe, die größte gemessene Kohlenstoffmenge pro Injektion detektiert wurde. Der Signalverlauf für Kohlenstoff in Abb. 74 nimmt allmählich ab. Möglicherweise werden zu diesem Zeitpunkt des Experimentes vermehrt organische Tonbestandteile ausgelaugt.

Zusammenfassend kann für diese Messreihe festgehalten werden, dass Europium auf einer Säule aus 1 m-% Opalinuston und 99 m-% Quarzsand in aufeinanderfolgenden Injektionen bis zur Sättigung sorbiert wird. Ein fünffacher Lactatüberschuss (Eu:Lactat, 1:5, *n:n*, 2 mM:10 mM) führt zu einem früheren Durchbruch des Europiums und erhöht demnach die Mobilität des Europiums durch Komplexbildung. Lactat selbst sorbiert nicht auf der Tonsäule (Anionenausschluss). Ebenso kann Brompropan als Neutralkmolekül die Säule ungehindert passieren und eignet sich demnach als Injektionsmarker. Auch Aluminium sorbiert auf Opalinuston. Zuvor sorbiertes Europium kann sukzessive durch Aluminiuminjektionen verdrängt werden. Darüberhinaus verdrängt 2 mM Aluminium (durch 2 mM Europium nicht desorbierbares) natürliches Uran vom Ton. Die Sorptionsaffinität an Opalinuston steigt also in der Reihe Europium – Uranyl – Aluminium an. Außerdem lässt sich aus der verzögerten Verdrängung des Urans durch Aluminium auf die Existenz spezifischer Uran-Sorptionsplätze schließen, von denen Uranyl durch Aluminium verdrängt werden kann. Eine alternative Hypothese für die verzögerte Desorption des natürlichen Urans stellt die fortschreitende Degeneration des in der Säule befindlichen Tons durch das hindurchströmende Laufmittel dar. Mit fortschreitender Dauer pro MSE könnte der enthaltene Ton immer weiter zersetzt werden sowie hierdurch die Bestandteile verzögert zugänglich und schließlich freigesetzt werden.

An den Tonoberflächen ist Uran in Form verschiedener Oberflächenspezies gebunden, die sich je nach Tonmineral z. T. in ihrer Natur aber auch in ihrer Bindungsstärke zu Uran unterscheiden.<sup>[129]</sup> Im Wesentlichen handelt es sich um die folgenden Spezies:  $\equiv\text{Ton}-\text{OUO}_2^+$ ,  $\equiv\text{Ton}-\text{OUO}_2(\text{OH})$  und  $\equiv\text{Ton}-\text{OHUO}_2^{2+}$ .<sup>[129]</sup> Durch Abbau des Tonsrückgrates würde dann das an diesen Bindungsstellen adsorbierte Uran frei werden.

<sup>31</sup>Ein analoger Vergleich der Peakflächen zeigt, dass diese in etwa um einen Faktor zwölf ansteigen.



**Abb. 74** Fortsetzung des Experimentes aus Abb. 70 bis 73: Wiederholte Injektion von jeweils 5  $\mu$ l einer 20 mM Aluminiumnitratlösung über dieselbe Säule.

### 5.6.7 Anpassung der MSE für hochsalinare Eluenten

Bei der Verwendung salzhaltiger Eluenten wurde die Septumspülung der HPLC genutzt (vgl. Abschnitt 4.3.1 auf S. 57). Abweichend von den Empfehlungen des Herstellers<sup>[97]</sup> wurde nur reines Wasser ohne Zusätze wie Isopropanol zur Modifikation der Oberflächenspannung als Spülmedium für die Septumspülung eingesetzt, um den Eluenten nicht durch Kontamination mit der organischen Komponente zu verunreinigen und dadurch die Ergebnisse der MSE zu verfälschen. Ein größerer Verschleiß der HPLC-Pumpe wurde hierbei in Kauf genommen. Die Septumspülung wurde im Intervallbetrieb alle zwei Minuten für zehn Sekunden eingesetzt. Es wurde pures Reinstwasser (Milli-Q) angesaugt und nach dem Passieren der Septen in eine Abfallflasche geleitet, anstatt dieses, wie vom Hersteller empfohlen,<sup>[97]</sup> im Kreis zu fahren.

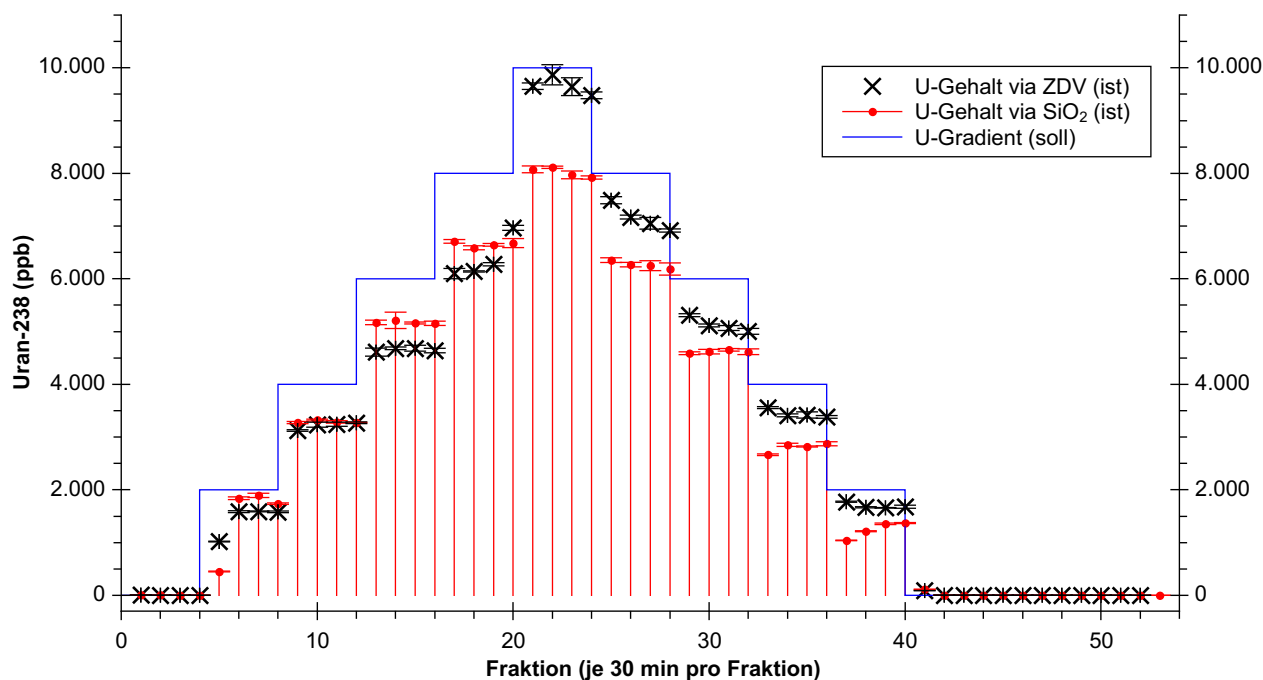
Wegen der hohen Salzfrachten bei MSE mit hoher Salinität im genutzten Laufmittel kann das Eluat nach dem Passieren der Säule nicht ohne weitere Maßnahmen unverdünnt per ICP-MS gemessen werden. Hierbei handelt es sich um einen ähnlichen Sachverhalt, wie die im Abschnitt 5.4 (ab S. 85) bereits für Batch-Proben mit hoher Salinität beschriebene Problematik. Zur Durchführung von MSE mit hochsalinaren Eluenten bieten sich daher zwei grundlegend verschiedene Möglichkeiten: Möchte man an einer *online*-Methodik mit all ihren Vorteilen wie der sehr guten Zeitauflösung und der kontinuierlichen Datenaufzeichnung festhalten, so müsste man eine Art transiente *online*-Messung für die MSE realisieren. Mit Hilfe eines zusätzlichen, separat ansteuerbaren, HPLC-Ventils könnte im Stil einer Fließinjektionsanalyse (FIA) nach einstellbaren Wartezeiten der Fluss von der Säule für ein kurzes definiertes Zeitintervall in die ICP-MS geleitet werden. Während der restlichen Zeit würde nur die übliche salpetersaure Spülflüssigkeit in die ICP-MS strömen und der Fluss von der Säule könnte für andere Auswertungen oder separate *offline*-Messungen gesammelt werden. Auf diese Weise erhielte man eine quasi-kontinuierliche Messung am Ausgang der HPLC-Säule unter ICP-MS-Detektion mit geringem Salzeintrag in das ICP-MS-Gerät. Jedoch muss das ICP-MS-Gerät während der gesamten Dauer des MSE zur Verfügung stehen und im aktiven Betrieb sein. Mit Hilfe dieser Variante der Fließinjektionsanalyse könnte zumindest der Verschleiß des ICP-MS-Gerätes durch den deutlich verringerten Salzeintrag gemindert werden. Da das Plasma aber permanent brennen muss, um die diskreten Probenzonen in kurzen Zeitabständen zu messen, kann gegenüber einer kontinuierlichen Messung kein Plasmagas etc. eingespart werden. Darüberhinaus entstünden Kosten durch die Anschaffung des FIA- bzw. HPLC-Ventils und die zur Ansteuerung notwendige Software des Herstellers. Obwohl Kosten – zumindest in der Forschung – meist nachrangig sind, war eine zusätzliche Anschaffung wegen des Projekt-Budgets in diesem Fall nicht möglich.

Eine Alternative stellt die automatisierte Sammlung einzelner Fraktionen am Säulenausgang mit Hilfe eines programmierbaren Fraktionensammlers und deren *offline*-Messung mit dem bereits etablierten transienten ICP-MS-Messmodus für hochsalinare Matrices dar. Bei diesem Vorgehen können die eigentlichen MSE unabhängig von der *offline*-Messung am ICP-MS-Gerät durchgeführt werden. Dies bietet vor allem den Vorteil, dass hierfür keine (zusammenhängende) Messzeit am ICP-MS-Gerät notwendig ist, dieses auch nicht zur Kopplung umgebaut werden muss und dadurch während dieser Zeit nicht mehr für normale Analysen zur Verfügung stehen kann.

Zur Automatisierung wurde zunächst die Sammlung einzelner Fraktionen des Säuleneluates optimiert und die Optimierung anhand von Frontalanalysen (FA) überprüft. Da es an dieser Stelle lediglich um die prinzipielle Realisierbarkeit dieser Variante geht, wurden diese Tests mit Reinstwasser als Eluent durchgeführt. Der Fraktionensammler wurde zur Vermeidung eines großen Totvolumens mit einer 0,25 mm I.D.-Kapillare (entspricht dem werksseitig vorgesehenen Innendurchmesser) unmittelbar an den Säulenausgang angeschlossen. In der Agilent HPLC-Software lässt sich das Totvolumen der Transferkapillare angeben, um diese Verzögerung bei der zeitgesteuerten Fraktionensammlung zu berücksichtigen.

Als erstes wurden bei einer FA mit Uran über das Blindstück ohne Totvolumen Fraktionen mit einer Dauer von 30 min bei einem Fluss von  $40 \mu\text{L}/\text{min}$  gesammelt. Dies entspricht einem Gesamtvolumen von 1,2 mL pro gesammelter Fraktion. Den erhaltenen Fraktionen wurden Aliquote à  $400 \mu\text{L}$  entnommen und ihr Urangehalt nach Kalibrierung gemäß der Standard-Messroutine per ICP-MS ermittelt (Kreuze in Abb. 75). Man sieht, dass es sowohl beim aufsteigenden Konzentrationsast der Frontalanalyse über das Blindstück als auch beim absteigenden Ast zu deutlichen Unterbefunden an Uran im Vergleich zum vorgegebenen Stufenprofil kommt. Sicherlich wird ein Teil des eluierten Urans an den Glaswänden der Probengläschen adsorbiert. Dies kann einen Teil des beobachteten Unterbefundes an Uran erklären. Die Tatsache, dass dieser Unterbefund beim absteigenden Ast weniger stark ausgeprägt ist, zeigt aber, dass es sich nicht ausschließlich um einen Verlust an Uran durch das Sammeln der Fraktionen handeln kann. In diesem Fall müssten die Verluste auf gleicher Stufenhöhe des auf- und absteigenden Astes jeweils vergleichbar sein. Demnach treten hier darüberhinaus auch Adsorptionseffekte innerhalb des verwendeten analytischen Systems auf, ähnlich wie sie im Fall der injektionsbasierten MSE verzeichnet wurden (vgl. Abschnitt 5.6.2 ab S. 98).

Im nächsten Schritt wurde der gleiche stufenförmige Gradient für eine nur mit Quarzsand gefüllte Minisäule angewendet (Ausgefüllte Kreise in Abb. 75). Es ist aus der Literatur bekannt, dass Uran in Form verschiedener Oberflächenspezies, nämlich  $\equiv\text{Quarz}-\text{OUO}_2^+$ ,  $\equiv\text{Quarz}-\text{OUO}_2(\text{OH})$  und  $\equiv\text{Quarz}-\text{O}(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5$ , an Quarz sorbiert.<sup>[129]</sup> Auch die bereits weiter oberhalb gezeigten FA und Injektionen über Quarzsandsäulen haben dies gezeigt (vgl. hierzu Gl. (54) auf S. 108 so-



**Abb. 75** Uran-Gehalte der gesammelten Eluatfraktionen eines über das Blindstück ohne Totvolumen (ZDV) geleiteten Uran-Gradienten im Vergleich mit den Gehalten des gleichen Gradienten über eine Säule mit Quarzsandfüllung ( $\text{SiO}_2$ ). Der programmierte U-Gradient (soll) wurde zeitgesteuert von der HPLC (Volumenstrom  $40 \mu\text{L}/\text{min}$ ) aus einer  $10 \text{ ppm}$  Uranyl-nitratlösung in Reinstwasser und purem Reinstwasser gemischt. Die Fraktionen wurden durch einen Fraktionensammler direkt in vorbereitete Probengläschen gesammelt. Der Urangehalt der Fraktionen wurde nach Probenvorbereitung per ICP-MS bestimmt. Die eingezeichneten Fehlerbalken sind Standardabweichungen der Triplikatmessungen des ICP-MS-Instrumentes.

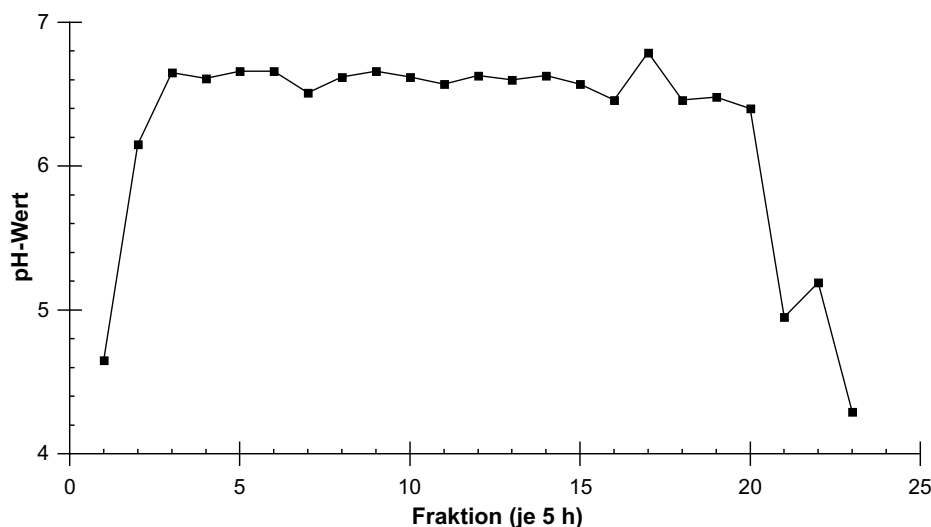
wie Abb. 64 auf S. 119 und die dazugehörigen Abschnitte im Text). Folglich würde man eigentlich für eine neue, mit Quarzsand gefüllte Säule eine Adsorption von Uran erwarten. Die Datenpunkte der Quarzsandsäule liegen beim aufsteigenden Ast jedoch auf gleicher Höhe oder sogar geringfügig oberhalb der Kreuze des Blindstücks (vgl. Abb. 75). Erst auf dem Maximum des Stufenprofils sind die eluierten Urangehalte über die Quarzsandsäule deutlich niedriger als die Werte des Blindstücks. Die Urangehalte während des absteigenden Astes liegen jedoch niedriger als die Messpunkte des aufsteigenden Gradienten über die Quarzsandsäule. Hier kommt es, neben dem globalen Unterbefund an Uran durch Adsorption in den Probengläschen, zusätzlich zur Sorption von Uran am Quarz. Natürlich könnte das Problem der Wandadsorption in den Probengläschen umgangen werden, indem für die Behälter zur Sammlung der Fraktionen inerte Materialien wie z. B. PFA (Perfluoralkoxy-Polymer, Strukturformel s. Abb. 45 auf S. 96) oder andere verwendet werden würden. Anschließend wäre man in der Lage besser über die oberhalb getroffenen Mutmaßungen zu urteilen. An dieser Stelle wurden jedoch für die Variante der Fraktionensammlung zur Messung salzhaltiger MSE-Eluenten per ICP-MS keine weiteren Optimierungen mehr durchgeführt, da andere Vorgehensweisen methodisch überlegen sind. Auf diese wird weiter unten eingegangen.

Ein Vorteil der Fraktionensammlung besteht darin, dass nach der Entnahme der Aliquote für die ICP-MS-Messung auch noch zusätzliche Untersuchungen mit dem restlichen Eluat möglich sind: Anhand der gesammelten Fraktionen einer 238 mg Kaolinit enthaltenden Säule wurden die in Abb. 76 dargestellten pH-Werte der einzelnen Fraktionen bestimmt. Zur längeren Äquilibration des Eluenten mit dem Ton wurde ein Fluss von nur 20  $\mu\text{L}/\text{min}$  eingestellt. Auch hier wurden keine weiteren Optimierungen vorgenommen, es soll lediglich die Machbarkeit demonstriert werden.

Abgesehen von den oberhalb für Uran beschriebenen Wiederfindungsproblemen besteht der größte Nachteil bei der Verwendung des Fraktionensammlers in der schlechten zeitlichen Auflösung, die durch die Sammlung der Fraktionen bedingt ist. Es müssen mindestens 500  $\mu\text{L}$  pro Fraktion gesammelt werden, damit Aliquote von 400  $\mu\text{L}$  zur ICP-MS-Analyse entnommen werden können, da eine quantitative Entnahme aus den Vials unmöglich ist, aber auch, weil kleinere Aliquote zu weniger genauen Analysenwerten führen würden. Die Fraktionensammlung kann also nicht für die Durchführung von injektionsbasierten MSE mit hohen Salzgehalten im Eluenten empfohlen werden. Zusammenfassend eignet sich der Fraktionensammler jedoch für MSE im Modus der Frontalanalyse, wobei der Zeitpunkt des Analytdurchbruchs nur orientierend auf die minimal sinnvolle Dauer einer einzelnen Fraktion (ca. zehn Minuten) genau bestimmt werden kann. Dieser Zeitraum mag für erste, orientierende Untersuchungen ausreichen, ist aber für die Ableitung von exakten  $K_{\text{r}}$ -Werten unzureichend.

Eine weitere Variante zur Realisierung von MSE mit hochsalinaren Eluenten besteht in der Reduktion des Volumenstroms an Eluent unter Verwendung eines *total consumption* Zerstäubers, bei dem die gesamte eluierte Flüssigkeit in die ICP-MS geleitet wird. Eine solche Zerstäuber kammer besitzt keinerlei Abfluss und durch die geringe Menge an Probe und das generell niedrige Konzentrationsniveau können höhere Empfindlichkeiten bei der Detektion erreicht werden. Bedingt durch den gerinen Fluss an Eluent ist der Gesamtsalzgehalt, der in die ICP-MS gelangt, derart gering, dass eine direkte Messung in diesem Fall erfolgen kann. Die Reduktion des Eluatflusses in die ICP-MS kann jedoch nicht einfach durch herabsetzen des Volumenstroms über die Säule erzielt werden, da dies eine erheblich längere Laufzeit pro Experiment nach sich zöge. Daher wurde diese Variante als *split flow* umgesetzt: Hierbei gelangt, durch ein Split-Ventil geregelt, nur ein geringer Anteil des Eluentenstroms (etwa ein bis fünf Mikroliter pro Minute) in den *total consumption* Zerstäuber. Die Differenz zum üblichen Fluss über die Säule von 40  $\mu\text{L}/\text{min}$  wird vom Ventil in den Abfall geleitet. Im Gegensatz zur weiter oberhalb skizzierten FIA-artigen Variante bleiben auf diese Weise alle Vorteile einer echten *online*-Kopplung erhalten. Der Salzgehalt, der hierbei in die ICP-MS gelangt, liegt bei etwa 1  $\mu\text{L}/\text{min}$  bezogen auf die unverdünnte Salzlösung. Dieser Salzeintrag in die ICP-MS ist vergleichbar mit dem Wert bei der transienten Messung. Dort wurde ein Probeneintrag von 3,2  $\mu\text{L}/\text{min}$  an unverdünnter Salzlösung berechnet (s. Fußnote 13 auf S. 90).



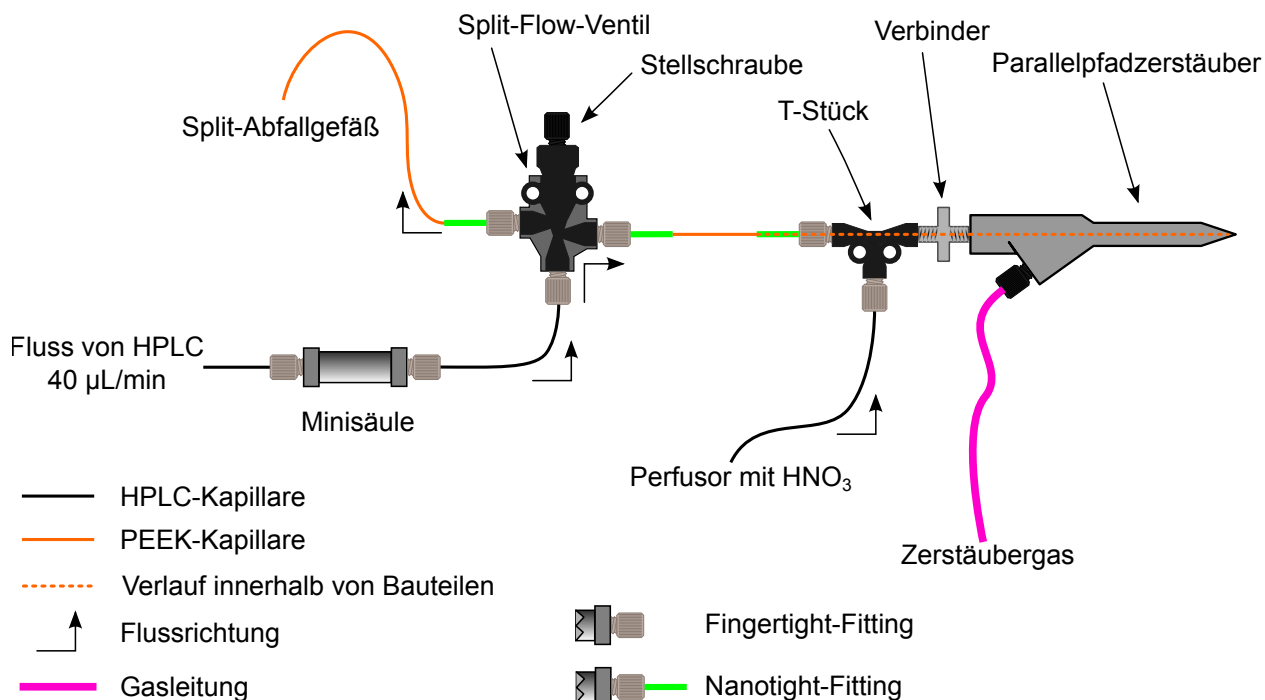


**Abb. 76** pH-Werte der gesammelten Eluatfraktionen über eine 238 mg Kaolinit-Säule (Elutionsmittel: Milli-Q Reinstwasser; zur längeren Äquilibration des Eluenten mit dem Ton wurde ein Fluss von 20  $\mu\text{L}/\text{min}$  gewählt; Zeit pro Fraktion: 5 h; Gesamtdauer des gezeigten Experimentes: 115 h). Die Linien zwischen den einzelnen Messpunkten dienen nur zur Führung des Auges.

Der konkrete Messaufbau besteht aus den bekannten Geräten und Bauteilen und unterscheidet sich erst ab dem Säulenausgang vom üblichen Aufbau der MSE. Anhand einer HPLC-Kapillaren mit 0,17 mm I.D. ( $L = 10\text{ cm}$ ) wurde das Splitventil (UP P-451, Flow-Splitter, Upchurch Scientific) an die Säule angeschlossen. Der größere Teil des Flusses wurde über eine PEEK-Kapillare (UP 1572, IDEX / Upchurch, 360  $\mu\text{m}$  A.D. und 150  $\mu\text{m}$  I.D., Anbringung mit NanoTight-Fittings) in den Abfallbehälter geleitet, der oberhalb des Niveaus des Splitventils angebracht wurde, um einen Siphoneffekt zu vermeiden. Am Split-Ausgang des Ventils ist eine PEEK-Kapillare gleichen Typs (s. o.) angeschlossen, die jedoch durchgängig bis in die Spitze des verwendeten Zerstäubers (MiraMist CE, Burgener Research, Ontario, Kanada) geführt wurde. Auf diese Weise wird die Peakverbreiterung weiter minimiert, da der Fluss von der Säule erst unmittelbar vor der Verneblung in der Spitze des Zerstäubers die Kapillare verlässt. Der Zerstäuber erzeugt das Aerosol in einer kleinen Glaskammer (*Mini Glass Chamber* MGC CE2, Research, Ontario, Kanada) mit nur etwa 9 mL Innenvolumen (Herstellerwert).<sup>32</sup> Da sich durch den geringen Flüssigkeitsstrom im Mikroliterbereich und den hohen Gasfluss (1 L/min trockenes Argon) kein Kondensat in der Kammer bildet, besitzt sie nur einen einzigen Auslass am Ende, durch den das Aerosol über einen Schlauch mit PFA-Einlage zur Plasmafackel geleitet wird. Der experimentelle Aufbau für die Durchführung von MSE mit salzhaltigen Eluenten ist in Abb. 77 schematisch dargestellt. Über ein T-Stück wird

<sup>32</sup>Als Vergleichswert: Die standardmäßig im ICP-MS-Instrument verbaute Scott *double pass* Sprühkammer aus Quarzglas besitzt ein Innenvolumen von 100 mL.<sup>[130]</sup>

dem Zerstäuber außerdem ein geringer Fluss zwischen 0,5 und 1  $\mu\text{L}/\text{min}$  an salpetersaurem Reinstwasser (1 bis 5 Vol.-%  $\text{HNO}_3$  in Reinstwasser) zugeführt. Dies ist notwendig, um das Volumen im Inneren des Zerstäubers um die durchgängige PEEK-Kapillare herum auszufüllen und so ein Zurückfließen des Eluates in den Zerstäuber durch den hohen Gegendruck des Zerstäubergases zu verhindern.



**Abb. 77** Schematischer Aufbau zur Durchführung von Miniaturisierten Säulenexperimenten (MSE) mit salzhaltigen Eluenten unter *online*-Kopplung zur ICP-MS als *split-flow*. HPLC-Kapillare zur Minisäule und Verbindungsstück von der Minisäule zum Split-Ventil 0,17 mm I.D. aus Edelstahl; PEEK-Kapillare 360  $\mu\text{m}$  A.D. und 150  $\mu\text{m}$  I.D.; Perfusor (Harvard Pico Plus Elite, Harvard Apparatus, Massachusetts, USA; nicht abgebildet) mit gasdichter 2,5 mL-Spritze (Hamilton 1000 Series) und LuerLock-Anschluss sowie Adapter zur Zuleitung. Der Zerstäuber (Zerstäubergasfluss 1 L/min trockenes Argon 5.0) sprüht das entstehende Aerosol in eine kleine Glaskammer (nicht abgebildet) mit einem Innenvolumen von 9 ml. Das Aerosol wird vollständig über einen Aerosolschlauch mit Tefloninnenauskleidung in das Plasma des ICP-MS-Gerätes eingebracht (*total consumption*).

Mit dieser Anordnung können MSE mit salinaren Eluenten in Kopplung mit ICP-MS wie gewohnt angegangen werden. Die gezeigten Experimente zur Demonstration der Machbarkeit und zur Überprüfung der Eignung der entworfenen Methode (s. Abschnitt 5.7.2 weiter unten) wurden mit 0,5 M NaCl-Lösung als Laufmittel durchgeführt. Das Laufmittel wurde von der HPLC-Pumpe aus 1,0 M NaCl-Lösung und Milli-Q-Reinstwasser gemischt. Bei einer solch hohen Salzkonzentration ist die Ablagerung von auskristallisierten Salzen an der Wand der Mini-Glaskammer unvermeidlich. Am Ende des Messtages muss daher die Glaskammer mit Reinstwasser von den Salzablagerungen gereinigt werden.

Im farblosen Feststoff, der sich während einer Messreihe über mehrere Stunden in der Sprühkammer angesammelt hat, wurde der Gehalt an den Analyten Europium und Uran quantifiziert. Durch Differenzwägung der Sprühkammer vor und nach der Messung wurde die Masse des gebildeten Niederschlages zu  $m = 35 \text{ mg}$  bestimmt. Beide Elemente fanden sich in Spuren ( $2,033 \pm 0,017 \mu\text{g}$  (entspricht  $0,006 \%$  von  $35 \text{ mg}$ ) Europium sowie  $2,948 \pm 0,002 \mu\text{g}$  (entspricht  $0,008 \%$  von  $35 \text{ mg}$ ) Uran) im aufgelösten Niederschlag der Kammer wieder. Beide Analyten sind also nur in Spuren enthalten und der Hauptbestandteil des farblosen Feststoffes aus der Kammer dürfte Natriumchlorid sein (nicht gesondert nachgewiesen). Es wird erwartet, dass die Aussalzungen in der Sprühkammer keinen Einfluss auf die Quantifizierung der Analytehalte während der MSE mittels ICP-MS hat. Neuere ICP-MS-Geräte unterstützen die Messung hochsalinarer Proben bereits von Haus aus, jedoch auf Basis einer definierten Verdünnung des Probenaaerosols mit gasförmigem Argon.<sup>[131]</sup> Für diese Methoden sind ebenfalls Aussalzungen in der Kammer dokumentiert, die keine Auswirkungen auf die Signalstabilität oder die Quantifizierungen verursachen.<sup>[131]</sup>

## 5.7 Ableitung von Rückhaltekoeffizienten aus MSE

Um den Langzeitsicherheitsnachweis eines potentiellen Endlagerstandortes führen zu können, ist die Kenntnis standortspezifischer Verteilungskoeffizienten ( $K_d$ -Werte) vonnöten. MSE stellen eine Alternative zu den klassischen Batchveruchen dar, um diese Werte abzuleiten. Da jedoch anhand der experimentellen Konzipierung der MSE auch andere als nur reine Verteilungsprozesse in den Säulen ablaufen können (vgl. Abschnitt 2.5 auf S. 30), werden mit dieser Methode demnach Rückhaltekoeffizienten ( $K_r$ -Werte) bestimmt.

In dieser Arbeit wurden unterschiedliche Varianten der MSE genutzt. Sie benötigen verschiedene Auswertestrategien, um letzten Endes die  $K_r$ -Werte ableiten zu können. Auf diese Auswertungen wird in den folgenden Unterkapiteln eingegangen.

### 5.7.1 Rückhaltekoeffizienten aus Frontalanalysen

Aus stufenförmigen Frontalanalysen (*staircase* Frontalanalysen) können  $K_r$ -Werte nach Bestimmung der Retardationsfaktoren  $R_f$  prinzipiell gemäß

$$R_f = \frac{t_{\text{Analyt}}}{t_{\text{Marker}}} \quad (66)$$

und bei bekannter Porosität der Säule  $\varepsilon$  sowie bekannter Bulkichte der Säulenfüllung  $\rho_b$  auf einfache Weise nach Umformung der folgenden Gleichung aus Dunnivant und Olsen<sup>[132]</sup> berechnet werden.

$$R_f = 1 + \rho_b \cdot \frac{K_r}{\varepsilon} \quad (67)$$

$$K_r = \frac{\varepsilon \cdot (R_f - 1)}{\rho_b} \quad (68)$$

Sind die zeitlichen Abstände zwischen dem Wendepunkt der Marker-Substanz und dem des Analyten jedoch sehr klein, so ist die Bestimmung der  $R_f$ -Werte sehr ungenau, was wiederum in unsicheren  $K_r$ -Werten resultiert. Aus diesem Grund wurde anhand von Frontalanalysen mit kontinuierlichem Zustrom von Europium gearbeitet bis ein Durchbruch des Europiums beobachtet werden konnte. Das Ziel ist es, mit diesem Versuchsaufbau die Sorption von Europium an Kaolinit zu quantifizieren. Durch Aufsummieren der Laufzeit bis zum Durchbruch und Berechnung der bis dahin auf der Säule sorbierten Europiummenge können ebenfalls Rückhaltekoefizienten abgeleitet werden.

Anhand der Frontalanalyse mit Europium an einer reinen Kaolinitssäule (Ausschnitt des Experiments gezeigt in Abb. 63 auf S. 118) und der Auswertung der Durchbruchzeiten von Europium konnte auf diesem Weg ein Retardationsfaktor von

$$R_f = \frac{t_{\text{Analyt}}}{t_{\text{Marker}}} = \frac{89621 \text{ s}}{340 \text{ s}} \approx 264 \quad (69)$$

bestimmt werden. Von diesem  $R_f$ -Wert ausgehend lässt sich dann unter der Näherung, dass

$$\lg R_f \approx \lg K_r \quad (70)$$

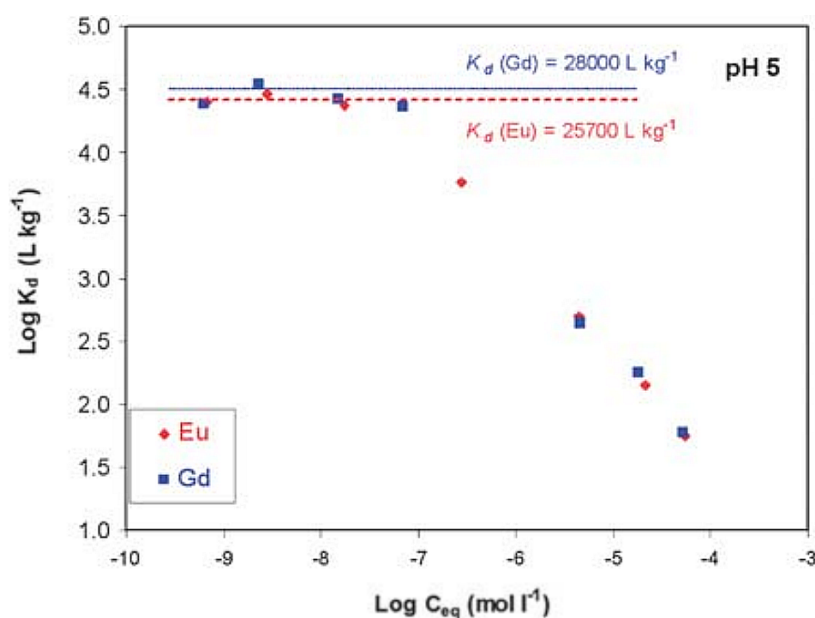
gilt, ein  $\lg K_r$ -Wert für die Advektion einer Lösung mit einer Massenkonzentration von 2 ppm Europium an Kaolinit bei pH 7 von

$$\lg K_r \approx \lg(264) \quad (71)$$

$$\approx 2,42 \quad (72)$$

Aus einem wissenschaftlichen Artikel, der Sorption und Desorption von Europium an Kaolinit behandelt,<sup>[133]</sup> kann aus dem Schaubild der Auftragung von  $\lg K_d$  versus  $\lg c_{eq}$  für  $c(\text{Eu}) = 2 \text{ ppm}$  bzw.  $\lg c_{eq}(\text{Eu}) = -4,88$  ein Wert von  $\lg K_d \approx 2,2$  abgelesen werden (vgl. Abb. 78). Angesichts

der Tatsache, dass dieser Wert mit der Batch-Methode in 0,01 M Natriumperchloratlösung bei pH 5 und der eigene Wert mit Hilfe der MSE in Reinstwasser bei pH 7 bestimmt wurde, kann die Übereinstimmung zwischen den beiden Werten als sehr gut bewertet werden. Die entworfene Vorgehensweise  $K_R$ -Werte aus MSE im Modus der FA abzuleiten, besitzt demnach Gültigkeit und das gezeigte Experiment ist als Machbarkeitsnachweis anzusehen.



**Fig. 3** Solid/liquid distribution value as  $\log K_d$  (in L kg<sup>-1</sup>) versus the equilibrium concentration  $C_{eq}$  (in mol L<sup>-1</sup>) found for Eu(III) and Gd(III) onto kaolinite, at  $m/V = 4$  g L<sup>-1</sup>,  $I = 0.01$  M NaClO<sub>4</sub>, pH  $5.0 \pm 0.02$ .

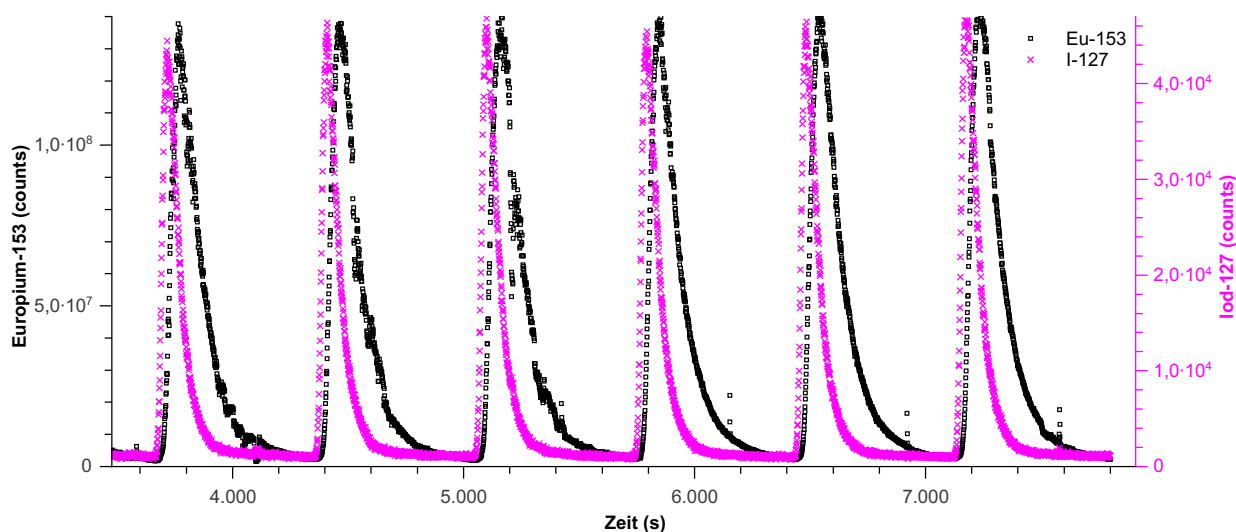
**Abb. 78** Verteilungskoeffizienten ( $\lg K_d$ -Werte) für Europium und Gadolinium an Kaolinit KGa-1b als Funktion des dekadischen Logarithmus der Gleichgewichtskonzentration  $\lg c_{eq}$ . Reproduced from Ralf Kautenburger and Horst P. Beck<sup>[133]</sup> with permission of The Royal Society of Chemistry. Link to the original publication <http://dx.doi.org/10.1039/b914861b>.

### 5.7.2 Rückhaltekoeffizienten aus MSE mit Retention der injizierten Metallspezies

Eluieren Metall und eine inerter Markersubstanz, nach einer gleichzeitigen Injektion, wegen der Retention des Metalls auf der Säule zu unterschiedlichen Zeitpunkten, so kann unmittelbar durch Differenzbildung der beiden Retentionszeiten die Netto-Retentionszeit  $t'_{R,i}$  des Analyten  $i$  bestimmt werden (vgl. Gl. (22) auf S. 42) und chromatographische Parameter abgeleitet werden. Die in dieser Arbeit als Marker verwendeten Substanzen (Natriumbromid, Natriumiodid und 1-Brompropan) verhalten sich jedoch nicht vollständig inert gegenüber der stationären Phase. Die negativ geladenen Bromid- und Iodidionen werden von der negativen Tonoberfläche abgestoßen und strömen

hierdurch schneller durch die Säule als die stationäre Phase. Dieses Verhalten wird als Donnan-Exklusion bezeichnet und ist als Problematik bei der Bestimmung von Totzeiten in der Umkehrphasenchromatographie wegen der negativen Oberflächenladung des Kieselgel-Trägermaterials existent.<sup>[100,101]</sup> 1-Brompropan wird als kleines und elektrisch nach außen neutrales Molekül prinzipiell porengängig sein und möglicherweise nicht der Donnan-Exklusion unterliegen. Es wird jedoch als permanent polarisiertes Molekül sicherlich mit der Tonoberfläche und zugänglichen organischen Tonbestandteilen wechselwirken. Aus diesen Gründen können die verwendeten Markersubstanzen lediglich als Referenzmarker für die Injektion und als Bezugspunkt für Berechnungen der Retentionszeit des Analyten dienen, nicht jedoch als Inertmarker.

Bei der Verwendung eines salzhaltigen Eluenten kommt es zur Retention des injizierten Europiums im Vergleich zum Referenzmarker Iodid, was exemplarisch in Abb. 79 gezeigt ist. Anhand der unterschiedlichen Retentionszeiten von Analyt und Marker können in diesem Fall sowohl  $R_f$ -Werte aber auch Parameter aus der van-Deemter-Theorie bestimmt werden. Als notwendiger Umweg muss zunächst jedoch, aus den im Abschnitt oberhalb erläuterten Gründen, die Verzögerung bzw. Beschleunigung des eingesetzten Injektionsmarkers gegenüber der wahren Totzeit bekannt sein.



**Abb. 79** Ausschnitt eines MSE mit salinarem Eluent (40  $\mu\text{L}/\text{min}$  0,5 M NaCl-Lösung) und Injektionen von Europium mit Iodid als Injektionsmarker (5  $\mu\text{L}$  Injektionsvolumen einer Lösung mit 600 ppm Eu und 10 mM NaI).

Die Nettoretentionszeit für Europium an einer Tonsäule mit 1 m-% OPA beträgt  $0,87 \pm 0,12$  min,  $n = 8$  bei einer Totzeit von  $t_0$  von  $4,32 \pm 0,04$  min,  $n = 4$ . Ein Ausschnitt des Experimentes ist in Abb. 79 dargestellt. Aus den ermittelten Zeiten kann der  $R_f$ -Wert für Europium an OPA berechnet

werden. Er beträgt

$$R_f = \frac{t_{Eu}}{t_I} = \frac{(0,87 + 4,32) \text{ min}}{4,32 \text{ min}} \approx 1,20 \quad (73)$$

Die Bodenzahl  $N$  wird mit der Halbwertsbreite des Analytpeaks (*full width at half maximum*,  $FWHM$ , separat bestimmt) und der Retentionszeit des Analyten ab dem Injektionszeitpunkt  $t_R$  wie folgt berechnet

$$N = 5,55 \cdot \left( \frac{t_R}{FWHM} \right)^2 \quad (74)$$

Mit den oberhalb ermittelten Werten für die Retentionszeit von Europium an OPA ergibt sich

$$N = 5,55 \cdot \left( \frac{(0,87 + 4,32) \text{ min}}{128 \text{ s}} \right)^2 \quad (75)$$

$$= 5,55 \cdot \left( \frac{(0,87 + 4,32) \text{ min}}{\frac{128 \text{ s}}{60 \text{ s}} \text{ min}} \right)^2 \quad (76)$$

$$\approx 33 \quad (77)$$

Im vorliegenden Fall kann für Europium auf der Säule mit 1 m-% OPA eine Bodenzahl von 33 und mit einer Säulenlänge von  $L_c = 20 \text{ mm}$  für die Höhe eines äquivalenten theoretischen Bodens ein Wert von

$$HETP = \frac{N}{L_c} = \frac{33}{20 \text{ mm}} = 1,65 \text{ mm} \quad (78)$$

berechnet werden. Bodenzahlen und Angaben über die Höhe eines äquivalenten theoretischen Bodens sind im Kontext der linearen Fließgeschwindigkeit der verwendeten Säule anzugeben. Bei einem Fluss von  $40 \mu\text{L}/\text{min}$  und einer Säulenlänge von  $20 \text{ mm}$  kann die lineare Fließgeschwindigkeit  $u$  wie folgt berechnet werden

$$u = \frac{L_c}{t_0(\text{Säule})} \quad (79)$$

$$= \frac{L_c}{t_0(\text{System mit Säule}) - t_0(\text{System ohne Säule})} \quad (80)$$

$$= \frac{20 \text{ mm}}{(224 - 71,1) \text{ s}} = 0,131 \frac{\text{mm}}{\text{s}} \quad (81)$$

Im Vergleich zu kommerziellen HPLC-Trennsäulen mit Bodenzahlen von etwa 5000 pro Säule (bzw. 50.000 pro Meter)<sup>[85]</sup> erscheint eine Bodenzahl von 33 für die verwendeten Minisäulen (entspricht 1650 Böden pro Meter) geradezu winzig. Dennoch ist es bachtlich, dass die selbst gepackten Säulen mit dem geringen Anteil an nur einem Massenprozent an Ton eine signifikante Bodenzahl und Trennstufenhöhe erreichen und im Fall von salzhaltigen Eluenten nicht nur rein adsorptiven Charakter besitzen, sondern darüberhinaus auch retradierend auf den Analyten wirken.

### 5.7.3 Rückhaltekoeffizienten aus MSE ohne Retention der injizierten Metallspezies

Bei den oberhalb beschriebenen MSE, die mit Reinstwasser als Eluent durchgeführt wurden und auf Injektionen basieren, kommt es zu keinem Zeitpunkt zu einer Retention des injizierten Europiums bzw. Urans im Vergleich zum Injektionsmarker. Die im Kapitel oberhalb genutzte Methode zur Ableitung von  $K_d$ -Werten basiert auf einem zeitlichen Unterschied der Elution von Metallion und Injektionsmarker. Sie kann demnach in diesen Fällen nicht eingesetzt werden. Es wurde bereits erklärt, dass injektionsbasierte MSE als Grenzfall der Frontalanalyse (FA) gesehen werden können und dass die Annahme einer nicht detektierbar langsamen Desorption des Europiums von der Säule in den Zeiten zwischen zwei aufeinanderfolgenden Injektionen gerechtfertigt ist (vgl. hierzu S. 124 sowie Abb. 69 auf S. 124 und zugehöriger Text). Unter den bereits bewiesenen Annahmen, dass die Sorption des Metalls am Ton sehr stark und die Desorption zwischen den Injektionen derart langsam ist, dass näherungsweise kein Metall zwischenzeitlich desorbiert wird, kann nun eine dem Verteilungskoeffizient  $K_d$  verwandte Größe für diesen Fall der MSE hergeleitet werden. Für die Nomenklatur in der folgenden Herleitung werden Metallkonzentrationen im Gleichgewichtszustand in der flüssigen Phase einfach gestrichen als  $c'$  und in der stationären Phase zweifach gestrichen als  $c''$  dargestellt. Es gilt allgemein für die Verteilung  $P$  des Metalls zwischen der stationären und der mobilen Phase, dass

$$P = \frac{c''_m}{c'_m} \quad (82)$$

gilt. Mit  $m$  als Laufvariable der Injektionsnummer und dem Injektionsvolumen  $V_{inj}$  sowie der Metallkonzentration in der injizierten Lösung  $c_{inj}$  kann Gl. (82) folgendermaßen umformuliert werden:

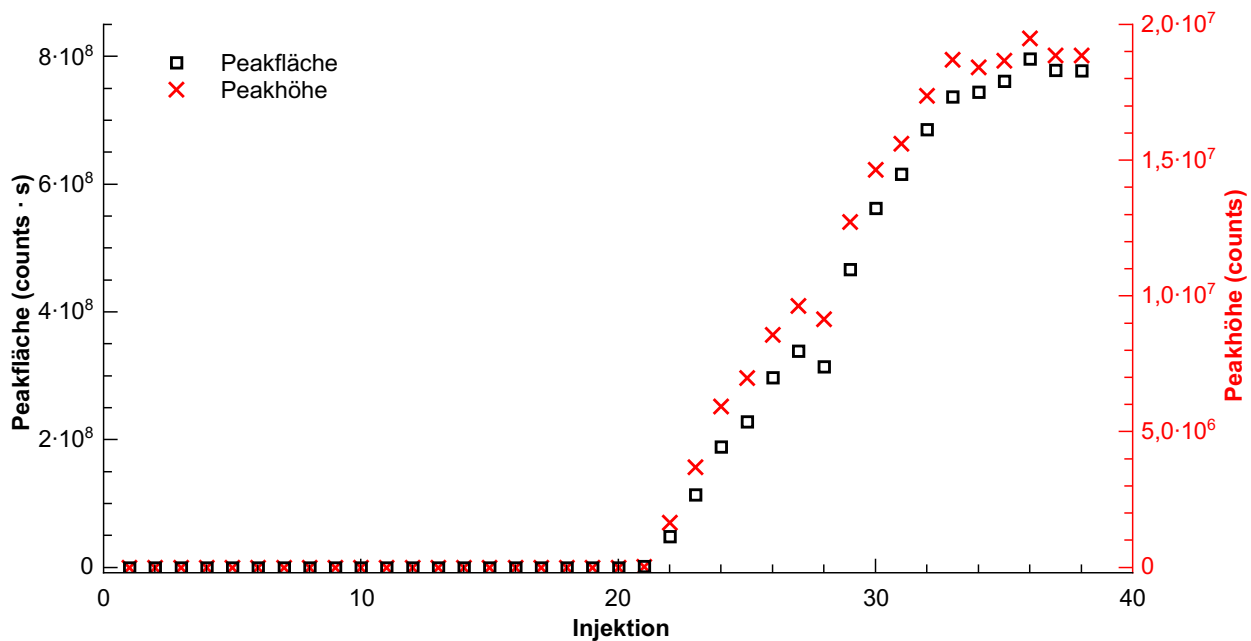
$$P = \frac{V_{inj} \cdot (m \cdot c_{inj} - \sum c'_m)}{V_{sorptiv} \cdot c'_m} \quad (83)$$



Hierbei ist  $V_{\text{sorptiv}}$  das Sorptivvolumen der stationären Phase, welches eine unbekannte Stoffkonstante darstellt. Fasst man beide Konstanten zu einer neuen Konstante  $P^*$  zusammen, dann gilt

$$P^* = \frac{V_{\text{inj}} \cdot (m \cdot c_{\text{inj}} - \sum c'_m)}{c'_m} \quad (84)$$

Alle Größen dieser Gleichung sind für ein MSE entweder vorab experimentell festgelegt oder nach dessen Auswertung bekannt bzw. ableitbar. Folglich kann für jede Injektion  $m$  eines MSE der zugehörige  $P^*$ -Wert ermittelt werden. Die Berechnung von Metallkonzentrationen in der stationären Phase  $c''$  bzw. in der mobilen Phase  $c'$  auf Basis der Stoffmenge oder der Masse an Metall würde eine vorhergehende oder nachträgliche Kalibrierung notwendig machen. Auf die Schwierigkeiten einer solchen Kalibrierung der MSE in Kopplung zur ICP-MS wurde bereits weiter oben in Abschnitt 5.6.3 ab S. 109 eingegangen. Da sich die detektierten Peakhöhen bzw. Peakflächen proportional zur Metallkonzentration verhalten, werden diese Parameter zur Berechnung des  $P^*$ -Wertes verwendet. Abbildung 80 zeigt die erhaltenen Peakflächen und Peakhöhen von einem MSE mit einer OPA-Säule und Reinstwasser als Eluent. Die Europiuminjektionen wurden bis zum Durchbruch und dem Erreichen des anschließenden Sättigungsplateaus durchgeführt. Der Peak des verwendeten Injektionsmarkers und der des jeweiligen Europiumpeaks eluieren zeitgleich (nicht abgebildet).



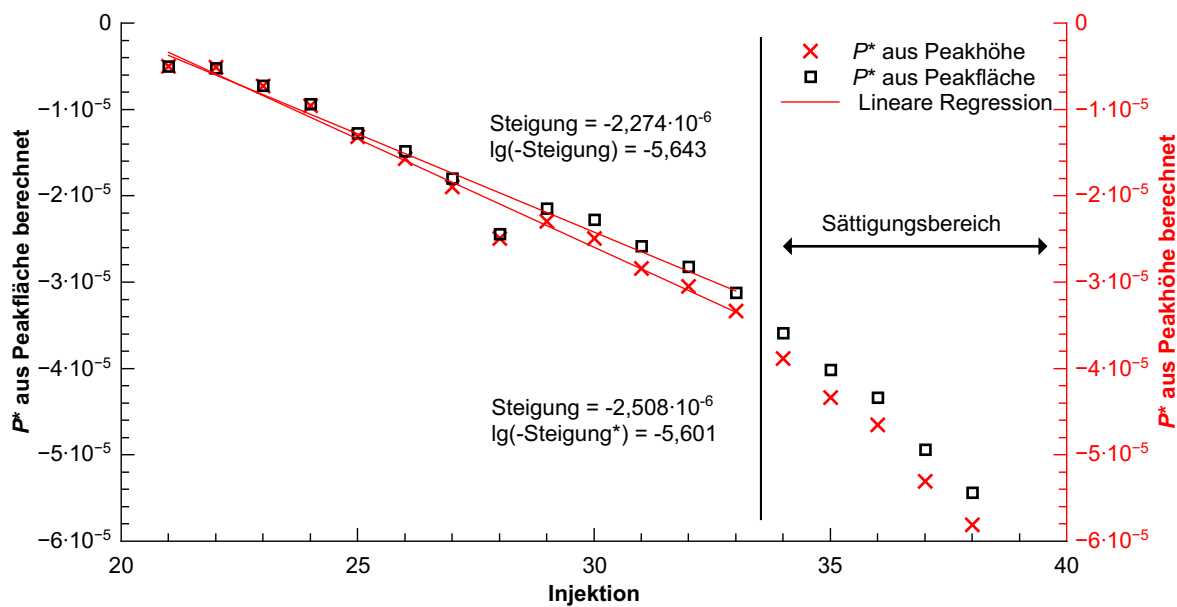
**Abb. 80** Peakflächen und Peakhöhen nach Auswertung eines MSE mit wiederholten Europiuminjektionen (jeweils  $5 \mu\text{l}$  einer  $2 \text{ mM}$  Europumperchloratlösung) über eine Minisäule mit einer Säulenfüllung aus  $1 \text{ m-\%}$  OPA und  $99 \text{ m-\%}$  Quarzsand und  $40 \mu\text{L/min}$  Reinstwasser als Eluent. Das zugehörige Messsignal ist in Abb. 68 auf S. 123 gezeigt. Tabelle 21 im Anhang auf S. XXIII beinhaltet die zugehörigen Zahlenwerte.

Basierend auf den Zahlenwerten der Peakhöhen und -flächen wird für jede Injektion der Verteilungskoeffizient  $P^*$  anhand von Gl. (84) oberhalb berechnet. Anschließend trägt man die berechneten  $P^*$ -Werte gegen die Injektionsnummer  $m$  des in Abb. gezeigten Experimentes auf und erhält das in Abb. 81 gezeigte Diagramm. Für die letztendliche Gewinnung eines  $K_r$ -Wertes ist nur der lineare Anstieg der Durchbruchkurve aus Abb. 80 interessant.<sup>33</sup> Die Auswertung erfolgt anhand einer linearen Regression dieses Anstieges beginnend mit dem Durchbruch des Europiums und endend mit dem letzten Wert vor dem Plateau. Als Datenpunkte können entweder die Peakhöhen oder die Peakflächen genutzt werden. Beide Varianten sind in Abb. 81 für jeweils eine lineare Regression genutzt worden. Aus dem dekadischen Logarithmus der negativen Steigung kann schließlich der  $K_r$ -Wert erhalten werden. Man erhält negative Ergebnisse für diesen Wert, sodass letztendlich der Betrag des Ergebnisses ermittelt wird, um einen positiven  $K_r$ -Wert anzugeben. Er beträgt für dieses MSE etwa 5,6 unabhängig davon, ob über die Peakhöhen oder -flächen ausgewertet wird.

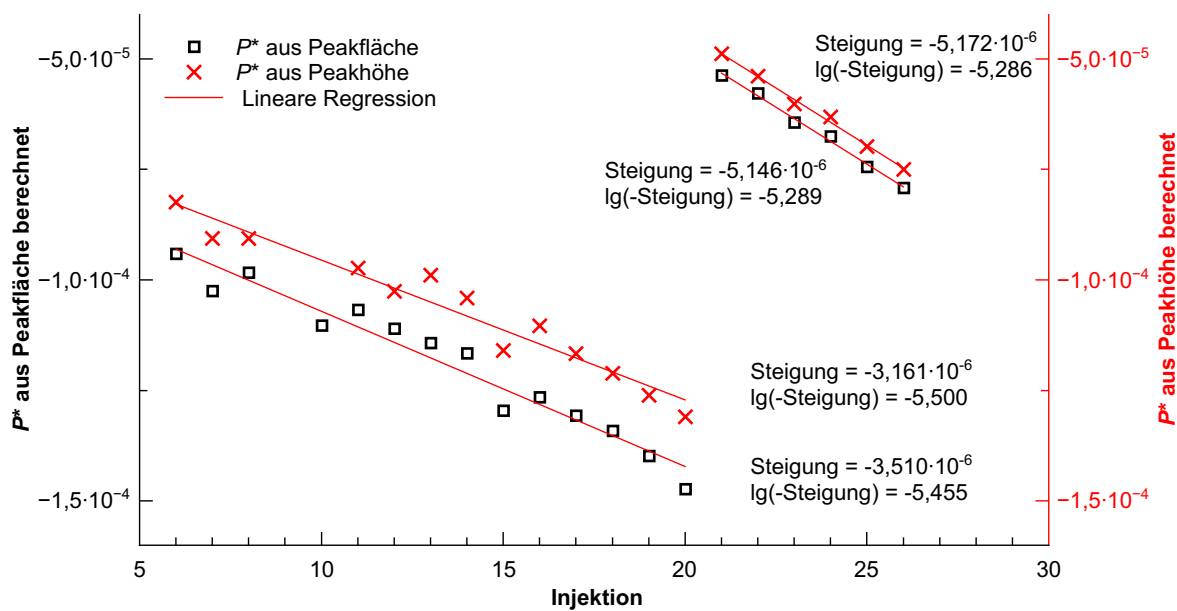
Im Rahmen eines anderen MSE kann das Vorgehen bei zwei verschieden großen injizierten Europiumkonzentrationen durchgeführt werden. Der Durchbruch des Europiums wurde durch wiederholte Injektionen von 5  $\mu$ l einer 2 mM Europiumperchloratlösung erreicht und anschließend wurde die injizierte Konzentration auf 5 mM gesteigert. Das Injektionsvolumen wurde konstant belassen. Die hierbei erhaltenen  $P^*$ -Verteilungswerte und die aus Peakhöhen und -flächen ermittelten  $K_r$ -Werte sind für beide Europiumkonzentrationen in Abb. 82 dokumentiert. Hier werden  $K_r$ -Werte im Bereich von ca. 5,5 für die 2 mM Europiumlösung erzielt. Bei der höheren Konzentration von 5 mM werden kleinere  $K_r$ -Werte von etwa 5,1 bis 5,2 berechnet. Kleinere  $K_r$ -Werte entsprechen einem geringeren Rückhalt, was bei einer bereits gesättigten Säulenfüllung und einer erhöhten injizierten Konzentration durchaus plausibel ist. Ob dieser Unterschied in den Zahlenwerten signifikant ist, kann nicht abschließend beantwortet werden. Die ermittelte Steigung bzw. der abgeleitete  $K_r$ -Wert basiert auf einer linearen Regression, die per se eine Mittelung aus den zugrunde liegenden Einzelinjektionen darstellt, was die Verlässlichkeit durchaus steigert. Als Machbarkeitsnachweis für die Methodik sind die gezeigten Daten absolut ausreichend.

Die hier vorgeschlagene Vorgehensweise ermöglicht zusammenfassend die Ableitung von  $K_r$ -Werten aus MSE, bei denen es nicht zu einer Verzögerung des injizierten Metalls gegenüber dem Injektionsmarker kommt. Es wurde eine neue Verteilungsgröße, der  $P$ -Wert behelfsmäßig eingeführt, um aus der Durchbruchkurve über die Steigung der  $P^*$ -Verteilungswerte als Funktion der Injektionsnummer  $K_r$ -Werte zu extrahieren.

<sup>33</sup> Am Anfang wird das Europium aus jeder Injektion vollständig zurückgehalten und die Gleichgewichtskonzentration  $c'$  in der mobilen Phase beträgt Null. Folglich sind  $P$  gemäß Gl. (82) bzw.  $P^*$  gemäß Gl. (84) nicht definiert bzw. streben in einer Grenzwertbetrachtung gegen Unendlich. Auf dem Sättigungsplateau hingegen streben beide Werte gegen Null, da kein weiteres Europium auf der Säule zurückgehalten wird.



**Abb. 81** Verteilungswerte  $P^*$  berechnet nach Gl. (84) auf S. 147 für die in Abb. 80 auf S. 147 gezeigten Peakhöhen und Peakflächen eines MSE mit wiederholten Europiuminjektionen (jeweils 5  $\mu\text{L}$  einer 2 mM Europiumperchloratlösung) über eine Minisäule mit einer Säulenfüllung aus 1 m-% OPA und 99 m-% Quarzsand und 40  $\mu\text{L}/\text{min}$  Reinstwasser als Eluent. Die Zahlenwerte sind in Tabelle 22 im Anhang auf S. XXIV aufgelistet.



**Abb. 82** Verteilungswerte  $P^*$  berechnet nach Gl. (84) auf S. 147 für die in Abb. 58 auf S. 115 gezeigten Peakhöhen und Peakflächen eines MSE mit wiederholten Europiuminjektionen (jeweils 5  $\mu\text{L}$  einer 2 mM Europiumperchloratlösung bis zum Durchbruch und zur Sättigung und anschließend mit je 5  $\mu\text{L}$  einer 5 mM Europiumperchloratlösung) über eine Minisäule mit einer Säulenfüllung aus 1 m-% OPA und 99 m-% Quarzsand und 40  $\mu\text{L}/\text{min}$  Reinstwasser als Eluent.

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

Das übergeordnete Ziel dieser Dissertation besteht in der Optimierung vorhandener sowie der Entwicklung neuer analytischer Methoden und Werkzeuge zur Untersuchung von Tongestein als mögliches Wirtsgestein zur Endlagerung von hochradioaktiven Abfällen (HAW). Mit Blick auf einen möglichen Endlagerstandort im Norden Deutschlands sollen die Verfahren auch in Gegenwart hoher Salzkonzentrationen einsetzbar sein. Die Anwendbarkeit soll mit Hilfe von Modellton(mineralen) in Wechselwirkung mit gelöstem Europium und Uran gezeigt werden und die Eignung der jeweiligen Verfahren anhand von exemplarischen Machbarkeitsnachweisen überprüft werden.

Im Bereich Laborautomatisierung ist gezeigt worden, dass die weitverbreiteten Batch-Experimente prinzipiell auf eine Roboterplattform portiert sowie vom Roboter automatisiert und unbeaufsichtigt durchgeführt werden können. Wegen einer Wegberufung und dem resultierenden Umzug der Plattform konnte dieses Arbeitspaket nicht abgeschlossen werden. Dennoch reichen die vorhandenen Ergebnisse, um die mögliche Arbeitserleichterung, auch durch einen anderen vergleichbaren Roboter, herauszustellen: Die Ausführung monotoner Routinearbeit wie das Ansetzen von Batchversuchen und vor allem die regelmäßigen pH-Messung durch einen Roboter würde eine enorme Arbeitserleichterung und eine immense Zeitersparnis darstellen.

Nach dem Wegfall der Roboterplattform wurde die pH-Messung durch Umbau mit verbleibenden Mitteln automatisiert. Eigentlich existieren für eine solche Aufgabe kommerziell erhältliche Systeme. Hier ging es jedoch darum, mit vorhandenen Mitteln und geringem Aufwand eine Arbeitserleichterung für die wiederkehrende pH-Messung zu schaffen, da diese den Schritt mit dem größten Zeitaufwand und der intensivsten Personalbindung darstellt und hierdurch das größte Zeitsparpotential birgt. Leider wird von der automatischen pH-Messung bislang kein Gebrauch gemacht. Spätestens mit dem Beginn der Beprobung mehrerer potentieller Endlagerstandorte innerhalb Deutschlands auf deren Eignung wird eine (teilweise) robotergestützte Automatisierung jedoch unbedingt notwendig sein.

Die Kernresonanzspektroskopie (NMR) hat als geeignete Speziationsmethode hauptsächlich für Borate und bei hohen Salinitäten, auch durch Präsentation und Diskussion von Ergebnissen aus dieser Arbeit, Eingang in den Forschungsverbund gefunden. Nach Absprache mit den Projektpartnern wurden zu Anfang dieser Arbeit begonnene Arbeitspakete von Verbundpartnern übernommen und weitergeführt.

Für Langzeitsicherheitsnachweise, wie sie vom Gesetzgeber gefordert werden, sind im Rahmen der geochemischen Modellierung Komplexbildungskonstanten vonnöten. Parallel zur eigenen Arbeit wurde in einer anderen Arbeit versucht, die Methode der Kapillarelektrophorese (CE) zur Ableitung von Komplexbildungskonstanten bei hohen Salinitäten zu nutzen. Bedingt durch den hohen Salzgehalt und das auf Hochspannung basierende Trennprinzip der CE ist diese Methode jedoch nicht in der Lage bei hohen Salzkonzentrationen zu arbeiten.<sup>[34]</sup> Aus diesem Grund wurde, im Rahmen einer Bachelorarbeit versucht, statt CE voltammetrische Methoden hierfür zu optimieren (siehe Anhang A ab S. XIX). Zusammenfassend sind diese elektrochemischen Methoden, wenn auch mit Einschränkungen, für diese Aufgabe geeignet.

Die transiente ICP-MS-Methode zur Quantifizierung von Metallen im Spurenbereich in hochsalinaren Matrices wird nach ihrer Entwicklung und Optimierung mittlerweile routinemäßig mit großem Erfolg und auch von anderen Projektpartnern innerhalb des Actinoidenverbundes eingesetzt. Sie hat jedoch den gravierenden Nachteil, dass nach dem Abarbeiten von sechs Proben die maximale Zahl zusammenhängend programmierbarer Schritte des Probengebers erreicht ist. Nach dieser Zeit muss der Satz der sechs gemessenen Proben händisch durch den nächsten Satz von sechs weiteren Proben ausgetauscht werden und das Programm des Probengebers erneut gestartet werden, was bei den üblicherweise großen Probenserien der Batch-Versuche und der notwendigen dreifachen Messung jeder Probe viel Zeit und die manuelle Auswertung jedes einzelnen Laufes erfordert. Daher sollte die Automatisierung der transienten Messung z. B. durch ein LabView-Programm wesentlich komfortabler gestaltet werden, sodass nicht alle sechs Messungen das händische Starten eines neuen Programms für die nächste Messung notwendig wird. Die Programmierung des Probengebers mittels LabView ist bereits bekannt und das entsprechende Software-Modul kann aus dem Programm zur automatischen pH-Wert-Messung übernommen werden. Zudem kann LabView auch die Datenaufzeichnung der ICP-MS synchron mit dem Ansaugen der ersten Probe starten (Remote-Signal an die ICP-MS). Die Automatisierung der Peakintegration mit der MassHunter-Software und die Ausgabe als übersichtliche Tabelle kann von der MassHunter-Software automatisch durchgeführt werden. Somit würde auch die manuelle Integration jedes Peaks hinfällig. Auf diese Weise wird die transiente Methode, wie dies auch bei der standardmäßigen ICP-MS-Methode der Fall ist, große Probenserien mit hochsalinaren Proben vollständig automatisiert und ohne dauernde Benutzerinteraktion messen können. Die Ergebnisse der Kalibrierung und der gesamten Probenserie würden am Ende einschließlich ermittelter Standardabweichungen der Triplicate dargestellt und Peakflächen bzw. Konzentrationen direkt ausgegeben.

Das Herzstück dieser Arbeit stellt die Weiterentwicklung der Miniaturisierten Säulenexperimente (MSE) dar, die als Bindeglied zwischen langfristigen Diffusionsexperimenten und Batchversuchen mit großem Anteil an flüssiger Phase verstanden werden können. Die MSE können nun in beiden Varianten, injektionsbasiert und als Frontalanalysen, als echte *online*-Methode in direkter Kopplung mit ICP-MS durchgeführt werden. Auf diese Weise erlauben sie es, sehr anschauliche Messergebnisse von dynamischen Sorptions- und Desorptionsexperimenten zu gewinnen. Darüberhinaus wurde der experimentelle Aufbau zur Untersuchung stark salzhaltiger Eluente angepasst.

Zunächst wurden die MSE nur mit Reinstwasser und dem einfachsten Modelltonmineral, dem Kaolinit, genutzt und hierfür erfolgreich Rückhaltekoeffizienten abgeleitet. In der nächsten Stufe wurde Opalinuston (OPA) als Modellton verwendet. Um weiterhin in Kopplung mit der ICP-MS arbeiten zu können, muss die Säulenfüllung mit Quarzsand verdünnt werden. Andernfalls bereitet die Quellung des Tons und das resultierende Verblocken der Säule einerseits und die enorme Sorptionskapazität bis zum Durchbruch des Metalls andererseits zu große experimentelle Probleme. Aber auch mit nur einem Massenprozent OPA als Säulenfüllung werden noch signifikante Rückhaltekoeffizienten gemessen.

In der finalen Ausbaustufe können MSE auch in Gegenwart eines stark salzhaltigen Eluents durchgeführt werden. Die etablierte MSE-Methodik wird hierbei um eine *split flow* Stufe erweitert, die nur eine extrem geringe Menge an salzhaltigem Eluent zur ICP-MS leitet. Der geringe abgespaltete Fluss wird vollständig vernebelt und zur Detektion in Gänze in das Plasma der ICP-MS geleitet (*total consumption*), um eine ausreichende Empfindlichkeit und Nachweisstärke gewährleisten zu können. Auch hier ist es beachtlich, dass die selbst gepackten Säulen mit dem geringen Anteil an nur einem Massenprozent an Ton eine signifikante Bodenzahl und Trennstufenhöhe nach der van-Deemter-Theorie erreichen.

Insgesamt stehen nun für alle verschiedenen Varianten der Miniaturisierten Säulenexperimente apparative Methoden in Verbindung mit Vorgehensweisen der Auswertung zur Verfügung, um Parameter abzuleiten, die für die Untersuchung der Rückhalteeigenschaften für den Langzeitsicherheitsnachweis eines potentiellen Endlagerstandortes in Tongestein herangezogen werden können.

Ausgehend hiervon sind die nächsten Schritte an dieser Stelle naheliegend: Der geringe Gegen- und der erwarteten besseren Trennung greifbar, was wiederum der Güte der abgeleiteten Parameter zugutekommt. Um die Totzeit der gepackten Säulen abschließend zu bestimmen, wäre die Verwendung einer absolut inerten Substanz als Marker sinnvoll. Idealerweise würde hierzu (einfach oder zweifach) tritiiertes Wasser (HTO oder  $T_2O$ ) verwendet werden, das eine gepackte Tonsäule unverzögert passiert, da es als Wassermolekül die Säule unretardiert durchströmen kann und zudem

auch von (ionischen) Ausschlusseffekten nicht beeinflusst wird. Die Detektion könnte mit einem für Betastrahlen sensitiven Durchflussdetektor (Radioaktivitätsdetektion, RAD) erfolgen. Um die Robustheit der Einstellung des Splitventils bei salinaren MSE zu verbessern und Unabhängig vom Feingefühl des Nutzers zu gestalten, sollte je ein Strömungswiderstand (*flow resistor*) an beiden Ausgängen des Splitventils versuchsweise genutzt werden. Säulenexperimente allgemein und die MSE im speziellen Fall eignen sich für die geochemische Modellierung mit Hilfe von einschlägiger Software, die u.a. Sorption, Desorption, Oberflächenkomplexierung und Verteilungsschritte und auch die Speziation der genutzten Analyten berücksichtigen. Erste vielversprechende Ansätze hierzu existieren bereits und werden in weiteren Studien verfolgt. Während vorhandene Experimente in Simulationen nachgebildet werden sollen, um so deren Verständnis zu verbessern, ist darüberhinaus die Vorhersage experimentell interessanter MSE auf Basis von *ab-initio* Simulationen der geochemischen Prozesse überaus attraktiv. In der Modellierung erfolgversprechende MSE können anschließend gezielt experimentell durchgeführt werden.

Das Ziel dieser Arbeit bestand im Ausloten neuer und dem Optimieren vorhandener Methoden sowie der Überprüfung der Anwendbarkeit dieser analytischen Methoden. Der Werkzeugkoffer zur Untersuchung der Wechselwirkung von Tonmineralen und Tongemischen mit endlagerrelevanten kationisch, anionisch oder neutral vorliegenden Schadstoffen in Anwesenheit hoher Salzgehalte ist nun sowohl mit neuen als auch mit verbesserten Werkzeugen gefüllt worden. Die Anwendbarkeit einiger Werkzeuge wurde nur beispielhaft und als Machbarkeitsbeweis demonstriert. Der anhand dieser Arbeit veröffentlichte Kenntnisstand darf daher nicht als abschließend aufgefasst werden. Insbesondere die Werkzeuge, die (noch) nicht auf große Begeisterung bei potentiellen Nutzern treffen, sollen in weiteren Arbeiten intensiv genutzt werden, um ihre Eignung weiter zu unterstreichen und auf ein solides Fundament an Daten zu stellen.

## Literatur

- [1] URL <http://www.bfs.de/de/kerntechnik/ausstieg/laufzeiten.html>, aufgerufen am 15.11.2011.
- [2] URL <http://www.world-nuclear.org/info/inf43.html>, aufgerufen am 15.11.2011.
- [3] *Disposal of radioactive waste*, International Atomic Energy Agency (IAEA), **2011**.
- [4] K.-J. RÖHLIG, H. GECKEIS, K. MENGEL, Endlagerung radioaktiver Abfälle, *Chemie in unserer Zeit*, 46, 3, 140–149, **2012**.
- [5] K. MENGEL, K.-J. RÖHLIG, H. GECKEIS, Endlagerung radioaktiver Abfälle, *Chemie in unserer Zeit*, 46, 4, 208–217, **2012**.
- [6] H. GECKEIS, K.-J. RÖHLIG, K. MENGEL, Endlagerung radioaktiver Abfälle, *Chemie in unserer Zeit*, 46, 5, 282–293, **2012**.
- [7] BUNDESAMT FÜR STRAHLENSCHUTZ (BFS), URL <http://www.bfs.de/de/endlager/abfaelle/abfallbestand.html>, aufgerufen am 13. März 2017.
- [8] M. SAWICKI, Council Directive 2011/70/EURATOM, *Official Journal of the European Union*, 199, 48–56, **2011**.
- [9] T. BRASSER, J. DROSTE, I. MÜLLER-LYDA, J. NELES, M. SAILER, G. SCHMIDT, M. STEINHOFF, GRS - 247: Endlagerung wärmeentwickelnder radioaktiver Abfälle in Deutschland, *Technischer Bericht*, Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH, **2008**.
- [10] K. GOMPPER, A. GEIST, H. GECKEIS, Actinoidenabtrennung aus hochradioaktiven Abfällen, *Nachrichten aus der Chemie*, 58, 10, 1015–1019, **2010**.
- [11] BUNDESMINISTERIUM FÜR WIRTSCHAFT UND TECHNOLOGIE (BMWi), Final Disposal of High-level Radioactive Waste in Germany – The Gorleben Repository Project, **2008**.
- [12] Endlagerung radioaktiver Abfälle in Deutschland – Untersuchung und Bewertung von Regionen mit potenziell geeigneten Wirtsgesteinsformationen, *Technischer Bericht*, **2007**.
- [13] C. MÖSER, Untersuchungen zum Einfluss geochemischer Parameter auf die Sorption und Desorption von Lanthanoiden und Uran an Opalinuston als potentiell Wirtsgestein einer Endlagerstätte, Dissertation, Universität des Saarlandes, **2010**.
- [14] C. JOSEPH, L. R. VAN LOON, A. JAKOB, R. STEUDTNER, K. SCHMEIDE, S. SACHS, G. BERNHARD, Diffusion of U(VI) in Opalinus Clay: Influence of temperature and humic acid, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 109, 74 – 89, **2013**.
- [15] T.-H. WANG, M.-H. LI, S.-P. TENG, Bridging the gap between batch and column experiments: A case study of Cs adsorption on granite, *Journal of Hazardous Materials*, 161, 1, 409 – 415, **2009**.



- [16] R. KAUTENBURGER, A new timescale dimension for migration experiments in clay: Proof of principle for the application of miniaturized clay column experiments (MCCE), *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 1–8, **2014**.
- [17] Y. YANG, J. E. SAIERS, N. XU, S. G. MINASIAN, T. TYLISZCZAK, S. A. KOZIMOR, D. K. SHUH, M. O. BARNETT, Impact of natural organic matter on Uranium transport through saturated geologic materials: From molecular to column scale, *Environmental Science & Technology*, 46, 11, 5931–5938, **2012**.
- [18] J. LEWIS, J. SJÖSTROM, Optimizing the experimental design of soil columns in saturated and unsaturated transport experiments, *Journal of Contaminant Hydrology*, 115, 1, 1 – 13, **2010**.
- [19] RÖMPP CHEMIE LEXIKON, 9. AUFLAGE, VERSION 1.0, **1995**, Eintrag: Ton.
- [20] M. E. TUCKER, *Einführung in die Sedimentpetrologie*, Enke Verlag, Stuttgart, **1985**.
- [21] SASCHA PÖSCHL (MAILTOSAP), URL <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Kornverteilung.svg>, als gemeinfrei veröffentlicht.
- [22] U. MÜLLER, *Anorganische Strukturchemie*, B. G. Teubner Verlag, **2006**.
- [23] RÖMPP CHEMIE LEXIKON, 9. AUFLAGE, VERSION 1.0, **1995**, Eintrag: Silicate.
- [24] S. GUGGENHEIM, R. T. MARTIN, Definition of Clay and Clay Mineral: Joint Report of the AIPEA Nomenclature and CMS Nomenclature Committees, *Clays and Clay Minerals*, , 2, 255–256, **1995**.
- [25] RÖMPP CHEMIE LEXIKON, 9. AUFLAGE, VERSION 1.0, **1995**, Eintrag: Tonmineralien.
- [26] D. L. BISH, Rietveld Refinement of the Kaolinite Structure at 1.5 K, *Clays and Clay Minerals*, 41, 738–744, **1993**.
- [27] K. MOMMA, F. IZUMI, VESTA: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis, *Journal of Applied Crystallography*, 41, 3, 653–658, **2008**.
- [28] A. GAUTSCHI, A. LAMBERT, Nagra NTB 02-03 – Projekt Opalinuston – Synthese der geowissenschaftlichen Untersuchungsergebnisse – Entsorgungsnachweis für abgebrannte Brennelemente, verglaste hochaktive sowie langlebige mittelaktive Abfälle, *Technischer Bericht*, Nagra - Nationale Genossenschaft für die Lagerung radioaktiver Abfälle, **2002**.
- [29] L. VAN LOON, J. SOLER, M. BRADBURY, Diffusion of HTO,  $^{36}\text{Cl}^-$  and  $^{125}\text{I}^-$  in Opalinus Clay samples from Mont Terri: Effect of confining pressure, *Journal of Contaminant Hydrology*, 61, 1–4, 73 – 83, **2003**, 8th International Conference on Chemistry and Migration Behaviour of Actinides and Fission Products in the Geosphere - Migration.
- [30] BUNDESANSTALT FÜR GEOWISSENSCHAFTEN UND ROHSTOFFE (BGR), BGR-Faktenblatt Ton- und Tonsteinforschung, **2014**.
- [31] H. KLINGE, A. KÖTHE, R.-R. LUDWIG, R. ZWIRNER, Geologie und Hydrogeologie des Deckgebirges über dem Salzstock Gorleben, *Zeitschrift für Angewandte Geologie*, 7 – 15, **2002**.

- [32] H.-J. HERBERT, A. SCHWANDT, Salzlösungszufluss im Salzbergbau Mitteldeutschlands. Erfassung und Bewertung der chemischen und physikalischen Analyseergebnisse, *Technischer Bericht*, Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH, **2007**.
- [33] R. KAUTENBURGER, J. M. SANDER, C. HEIN, Europium (III) and Uranium (VI) complexation by natural organic matter (NOM): Effect of source, *Electrophoresis*, 38, 6, 930–937, **2017**.
- [34] R. HAHN, C. HEIN, J. M. SANDER, R. KAUTENBURGER, Complexation of europium and uranium with natural organic matter (NOM) in highly saline water matrices analysed by ultrafiltration and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), *Applied Geochemistry*, 78, 241 – 249, **2017**.
- [35] M. KLINKENBERG, R. DOHRMANN, S. SIEGESMUND, Laboratory Testing of Opalinus Clay (LT) Experiment: Comparison of Opalinus Clay and Callovo-Oxfordian clay-stone with respect to mechanical strength and carbonate microfabric, *Technischer Bericht*, BGR, **2008**.
- [36] A. COURDOUAN, I. CHRISTL, S. MEYLAN, P. WERSIN, R. KRETZSCHMAR, Characterization of dissolved organic matter in anoxic rock extracts and in situ pore water of the Opalinus Clay, *Applied Geochemistry*, 22, 12, 2926 – 2939, **2007**, Biogeochemical Gradients: Microbes, Measurements, and Modeling.
- [37] F. J. STEVENSON, *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*, Wiley & Sons, New York, **1994**.
- [38] A. F. HOLLEMAN, N. WIBERG, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter & Co, Berlin, **2007**.
- [39] L. P. MEIER, G. KAHR, Determination of the Cation Exchange Capacity (CEC) of Clay Minerals Using the Complexes of Copper(II) Ion with Triethylenetetramine and Tetraethylenepentamine, *Clays and Clay Minerals*, 47, 3, 386–388, **1999**.
- [40] D. CARROLL, Ion exchange in clays and other minerals, *Geological Society of America Bulletin*, 70, 6, 749–779, **1959**.
- [41] J. I. DREVER, *The Geochemistry of Natural Waters*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, Zweite Auflage, **1988**.
- [42] K. NOWOTKA, Untersuchungen zur Migration von Europium und Gadolinium in Kaolinit als Modellmineral für eine Endlagerstätte, Dissertation, Universität des Saarlandes, **2007**.
- [43] RÖMPP CHEMIE LEXIKON, 9. AUFLAGE, VERSION 1.0, **1995**, Eintrag: Sorption.
- [44] RÖMPP CHEMIE LEXIKON, 9. AUFLAGE, VERSION 1.0, **1995**, Eintrag: Adsorption.
- [45] G. WEDLER, *Lehrbuch der physikalischen Chemie*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 5. Auflage, **2004**.
- [46] A. O. DADA, A. P. OLALEKAN, A. M. OLATUNYA, O. DADA, Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of  $\text{Zn}^{2+}$  unto phosphoric acid modified rice husk, *Analytical Chemistry*, 3, 1, 38–45, **2012**.
- [47] S. BRUNAUER, P. H. EMMETT, E. TELLER, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *Journal of the American Chemical Society*, 60, 2, 309–319, **1938**.

- [48] K. SIWAILY, Experimentelle und modellgestützte Untersuchungen der Ad- / Desorption von VOCs durch nanoporöse Feststoffe, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, **2006**.
- [49] H.-J. HERBERT, H. MOOG, M. XIE, Modeling of release and transport of toxic substances in a high level radioactive waste repository in clay formations, **2009**, URL <http://www.eurosafe-forum.org/sites/default/files/Presentations2009/Seminar3/Abstracts/3.5-Modeling%20of%20release%20and%20transport%20of%20toxic%20substances-Herbert.pdf>.
- [50] RÖMPP ONLINE CHEMIELEXIKON, Eintrag: Kernreaktoren, Letzter Aufruf: 27. März 2015.
- [51] J. SCHOTT, J. KRETZSCHMAR, M. ACKER, S. EIDNER, M. U. KUMKE, B. DROBOT, A. BARKLEIT, S. TAUT, V. BRENDLER, T. STUMPF, Formation of a Eu(III) borate solid species from a weak Eu(III) borate complex in aqueous solution, *Dalton Transactions*, 43, 11516–11528, **2014**.
- [52] N. INGRI, G. LAGERSTRÖM, M. FRYDMAN, L. G. SILLÉN, Equilibrium Studies of Polyanions II – Polyborates in NaClO<sub>4</sub> Medium, *Acta Chemica Scandinavica*, 11, 6, 1034–1058, **1957**.
- [53] N. INGRI, Equilibrium Studies of Polyanions. 8. On the First Equilibrium Steps in the Hydrolysis of Boric Acid, a Comparison between Equilibria in 0.1 M and 3.0 M NaClO<sub>4</sub>., *Acta Chemica Scandinavica*, 16, 439–448, **1962**.
- [54] N. INGRI, Equilibrium Studies of Polyanions. 10. On the First Equilibrium Steps in the Acidification of B(OH)<sub>4</sub><sup>−</sup>, an Application of the Self-Medium Method., *Acta Chemica Scandinavica*, 17, 573–580, **1963**.
- [55] J. L. ANDERSON, E. M. EYRING, M. P. WHITTAKER, Temperature Jump Rate Studies of Polyborate Formation in Aqueous Boric Acid, *The Journal of Physical Chemistry*, 68, 5, 1128–1132, **1964**.
- [56] K. ISHIHARA, Y. MOURI, S. FUNAHASHI, M. TANAKA, Mechanistic study of the complex formation of boric acid, *Inorganic Chemistry*, 30, 10, 2356–2360, **1991**.
- [57] L. MAYA, Identification of polyborate and fluoropolyborate ions in solution by Raman spectroscopy, *Inorganic Chemistry*, 15, 9, 2179–2184, **1976**.
- [58] T. HIRAO, M. KOTAKA, H. KAKIHANA, Raman spectra of polyborate ions in aqueous solution, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 41, 8, 1217 – 1220, **1979**.
- [59] R. K. MOMII, N. H. NACHTRIEB, Nuclear magnetic resonance study of borate- polyborate equilibria in aqueous solution, *Inorganic Chemistry*, 6, 6, 1189–1192, **1967**.
- [60] C. G. SALENTINE, High-field boron-11 NMR of alkali borates. Aqueous polyborate equilibria, *Inorganic Chemistry*, 22, 26, 3920–3924, **1983**.
- [61] H. D. SMITH, R. J. WIERSEMA, Boron-11 nuclear magnetic resonance study of polyborate ions in solution, *Inorganic Chemistry*, 11, 5, 1152–1154, **1972**.
- [62] TUD-STSG, Vortrag im Rahmen des Projekttreffens, **2011**.
- [63] D. A. SKOOG, J. J. HOLLER, S. R. CROUCH, *Instrumentelle Analytik*, Springer Spektrum, 6. Auflage, **2013**.

- [64] WIKIPEDIA.DE, BENUTZER: PAREXUS, Creative Commons Attribution-Share Alike 3.0 Unported Lizenz.
- [65] P. ZHAO, S. KROEKER, J. F. STEBBINS, Non-bridging oxygen sites in barium borosilicate glasses: results from  $^{11}\text{B}$  and  $^{17}\text{O}$  NMR, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 276, 1-3, 122 – 131, **2000**.
- [66] J. F. STEBBINS, P. ZHAO, S. KROEKER, Non-bridging oxygens in borate glasses: characterization by  $^{11}\text{B}$  and  $^{17}\text{O}$  MAS and 3QMAS NMR, *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 16, 1-2, 9 – 19, **2000**.
- [67] G. L. TURNER, K. A. SMITH, R. KIRKPATRICK, E. OLDFIELD, Boron-11 nuclear magnetic resonance spectroscopic study of borate and borosilicate minerals and a borosilicate glass, *Journal of Magnetic Resonance* (1969), 67, 3, 544 – 550, **1986**.
- [68] L.-S. DU, J. F. STEBBINS, Solid-state NMR study of metastable immiscibility in alkali borosilicate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 315, 3, 239 – 255, **2003**.
- [69] J. SCHOTT, J. KRETZSCHMAR, S. TSUSHIMA, B. DROBOT, M. ACKER, A. BARKLEIT, S. TAUT, V. BRENDLER, T. STUMPF, The interaction of Eu(III) with organoborates - a further approach to understand the complexation in the An/Ln(III)-borate system, *Dalton Trans.*, 44, 11095–11108, **2015**.
- [70] H. FRIEBOLIN, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie: Eine Einführung*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **1988**.
- [71] C. C. HINCKLEY, Paramagnetic shifts in solutions of cholesterol and the dipyrindine adduct of trisdipivalomethanatoeuropium(III). A shift reagent, *Journal of the American Chemical Society*, 91, 18, 5160–5162, **1969**.
- [72] KARL CAMMANN (HERAUSGEBER), *Instrumentelle Analytische Chemie*, Spektrum Akademischer Verlag, Berlin, **2001**.
- [73] D. A. SKOOG, D. M. WEST, *Principles of Instrumental Analysis*, Saunders College, Philadelphia, USA, **1980**.
- [74] J. VAN DEEMTER, F. ZUIDERWEG, A. KLINKENBERG, Longitudinal diffusion and resistance to mass transfer as causes of nonideality in chromatography, *Chemical Engineering Science*, 5, 6, 271 – 289, **1956**.
- [75] J. C. GIDDINGS, The role of lateral diffusion as a rate-controlling mechanism in chromatography, *Journal of Chromatography A*, 5, 46 – 60, **1961**.
- [76] J. HUBER, J. HULSMAN, A study of liquid chromatography in columns, the time of separation, *Analytica Chimica Acta*, 38, 305 – 313, **1967**.
- [77] C. HORVATH, H.-J. LIN, Movement and band spreading of unsorbed solutes in liquid chromatography, *Journal of Chromatography A*, 126, 401 – 420, **1976**.
- [78] E. KATZ, K. OGAN, R. SCOTT, Peak dispersion and mobile phase velocity in liquid chromatography: the pertinent relationship for porous silica, *Journal of Chromatography A*, 270, 51 – 75, **1983**.
- [79] P. SAJONZ, Benutzung der Frontalanalyse zur Bestimmung von Adsorptionsisothermen, Dispersions- und Massentransportkoeffizienten in der präparativen Flüssigkeits-Chromatographie, Dissertation, Universität des Saarlandes, **1996**.

- [80] G. SCHAY, G. SZEKELY, Gas adsorption measurements in flow systems, *Acta Chimica Hungarica*, 5, 167–182, **1954**.
- [81] D. H. JAMES, C. S. G. PHILLIPS, The chromatography of gases and vapours. Part III. The determination of adsorption isotherms, *Journal of the Chemical Society*, 1066–1070, **1954**.
- [82] O. LISEC, Frontalanalyse zur Bestimmung von AdsorptionsAdsorption für die Berechnung der präparativen Chromatographie, Dissertation, TU Berlin, **1999**.
- [83] O. LISEC, P. HUGO, A. SEIDEL-MORGENSTERN, Frontal analysis method to determine competitive adsorption isotherms, *Journal of Chromatography A*, 908, 1–2, 19 – 34, **2001**, 13<sup>th</sup> International Symposium on Preparative and Process Chromatography.
- [84] RÖMPP CHEMIE LEXIKON, 9. AUFLAGE, VERSION 1.0, **1995**, Eintrag: HPLC.
- [85] V. R. MEYER, *Praxis der Hochleistungs-Flüssigchromatographie*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 10. Auflage, **2009**.
- [86] M. THOMAS, Miniaturisierte Säulenversuche zur Untersuchung der Migration von Schadstoffen in geologischen Matrices, Diplomarbeit, Universität des Saarlandes, **2008**.
- [87] A. BEUTNER, S. KOCHMANN, J. J. P. MARK, F.-M. MATYSIK, Two-dimensional separation of ionic species by hyphenation of capillary ion chromatography × capillary electrophoresis-mass spectrometry, *Analytical Chemistry*, 87, 6, 3134–3138, **2015**.
- [88] AGILENT TECHNOLOGIES, ICP-MS – Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry – A Primer, **2005**.
- [89] R. THOMAS, *Practical Guide to ICP-MS: A Tutorial for Beginners, Third Edition*, Practical Spectroscopy, Taylor & Francis, **2013**.
- [90] AGILENT TECHNOLOGIES, Agilent 7700 Series Brochure, Publication Number 5990-4025EN, **2010**.
- [91] M. GEY, *Instrumentelle Analytik und Bioanalytik: Biosubstanzen, Trennmethode, Strukturanalytik, Applikationen*, Springer-Lehrbuch, Springer Berlin Heidelberg, **2015**.
- [92] R. KAUTENBURGER, K. NOWOTKA, H. P. BECK, Online analysis of europium and gadolinium species complexed or uncomplexed with humic acid by capillary electrophoresis–inductively coupled plasma mass spectrometry., *Analytical & Bioanalytical Chemistry*, 384, 6, 1416 – 1422, **2006**.
- [93] R. KAUTENBURGER, Influence of metal concentration and the presence of competing cations on europium and gadolinium speciation with humic acid analysed by CE-ICP-MS, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 24, 934–938, **2009**.
- [94] R. KAUTENBURGER, C. HEIN, J. M. SANDER, H. P. BECK, Influence of metal loading and humic acid functional groups on the complexation behavior of trivalent lanthanides analyzed by CE-ICP-MS, *Analytica Chimica Acta*, 816, 0, 50 – 59, **2014**.
- [95] C. HEIN, J. M. SANDER, R. KAUTENBURGER, Speciation via Hyphenation–Metal Speciation in Geological

- and Environmental Samples by CE-ICP-MS, *Journal of Analytical & Bioanalytical Techniques*, 5, 6, 1–8, **2014**.
- [96] C. M. MARQUARDT, KIT Scientific Reports 7633 – Interaction and Transport of Actinides in Natu Clay Rock with Consideration of Humic Substances and Clay Organic Compounds, *Technischer Bericht*, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), **2012**.
- [97] AGILENT TECHNOLOGIES DEUTSCHLAND, Agilent Seal Wash Option, Publication Number G1311-90106, **2004**.
- [98] RÖMPP ONLINE CHEMIELEXIKON, Eintrag: Thixotropie, Letzter Aufruf: 27. März 2015.
- [99] J. KŁAWITER, M. KAMIŃSKI, J. S. KOWALCZYK, Investigation of the relationship between packing methods and efficiency of preparative columns : I. Characteristics of the tamping method for packing preparative columns, *Journal of Chromatography A*, 243, 2, 207 – 224, **1982**.
- [100] H. ENGELHARDT, H. MÜLLER, B. DREYER, Is there a “true” dead volume for HPLC columns?, *Chromatographia*, 19, 1, 240–245, **1984**.
- [101] C. A. RIMMER, C. R. SIMMONS, J. G. DORSEY, The measurement and meaning of void volumes in reversed-phase liquid chromatography, *Journal of Chromatography A*, 965, 1–2, 219 – 232, **2002**.
- [102] K. BRIX, C. HEIN, J. M. SANDER, R. KAUTENBURGER, Simultaneous quantification of iodine and high valent metals via ICP-MS under acidic conditions in complex matrices, *Talanta*, 167, 532 – 536, **2017**.
- [103] G. W. C. WRIGHT, F. FRYER, Rinse solution for boron analysis and boron isotope ratios, *Agilent ICP-MS Journal*, 33, 4 – 5, **2008**.
- [104] D.-H. SUN, R.-L. MA, C. W. MCLEOD, X.-R. WANG, A. G. COX, Determination of boron in serum, plasma and urine by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). Use of mannitol-ammonia as diluent and for eliminating memory effect, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 15, 257–261, **2000**.
- [105] B. GIERCZYK, G. SCHROEDER, B. NOWAK-WYDRA, G. WOJCIECHOWSKI, B. BRZEZINSKI, Multinuclear NMR studies of tris(oxaalkyl) borates and their complexes with some metal cations, *Journal of Molecular Structure*, 513, 1-3, 149 – 153, **1999**.
- [106] T. P. ONAK, H. LANDESMAN, R. E. WILLIAMS, I. SHAPIRO, The B11 nuclear magnetic resonance chemical shifts and spin coupling values for various compounds., *Journal of Physical Chemistry*, 63, 1533–5, **1959**.
- [107] M. BORKOWSKI, M. RICHMANN, S. KOLANKE, D. REED, Borate chemistry and interaction with actinides in high ionig strength solutions at moderate pH, *KIT Scientific Report 7625: Proceedings of the International Workshops ABC-Salt (II) and HiTAC 2011*, **2011**.
- [108] B. C. MAYO, Lanthanide shift reagents in nuclear magnetic resonance spectroscopy, *Chem. Soc. Rev.*, 2, 49–74, **1973**.
- [109] D. C. FINSTER, W. C. HUTTON, R. N. GRIMES, Two-dimensional correlated nuclear magnetic resonance of spin-coupled boron-11-proton systems., *Journal of the American Chemical Society*, 102, 1, 400–1, **1980**.

- [110] T. L. VENABLE, W. C. HUTTON, R. N. GRIMES, Two-dimensional boron-11-boron-11 nuclear magnetic resonance spectroscopy as a probe of polyhedral structure: application to boron hydrides, carboranes, metallaboranes, and metallacarboranes, *Journal of the American Chemical Society*, 106, 1, 29–37, **1984**.
- [111] I. WHITE, JAMES P., S. G. SHORE, Complexes of divalent lanthanides (ytterbium(II), europium(II), and samarium(II)) with decaborates., *Inorganic Chemistry*, 31, 13, 2756–61, **1992**.
- [112] D. F. GAINES, G. M. EDVENSON, T. G. HILL, B. R. ADAMS, Two-dimensional boron-11-boron-11 NMR spectroscopy: coupling through bridging hydrogen atoms., *Inorganic Chemistry*, 26, 11, 1813–16, **1987**.
- [113] D. REED, The role of NMR in boron chemistry, *Chemical Society Reviews*, 22, 109–116, **1993**.
- [114] B. PRASAD, A. R. LEWIS, E. PLETTNER, Enrichment of  $\text{H}_2^{17}\text{O}$  from Tap Water, Characterization of the Enriched Water, and Properties of Several  $^{17}\text{O}$ -Labeled Compounds, *Analytical Chemistry*, 83, 1, 231–239, **2011**.
- [115] M. ALTMAIER, V. METZ, V. NECK, R. MÜLLER, T. FANGHÄNEL, Solid-liquid equilibria of  $\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{cr})$  and  $\text{Mg}_2(\text{OH})_3\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$  in the system  $\text{Mg}-\text{Na}-\text{H}-\text{OH}-\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$  at  $25^\circ\text{C}$ , *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67, 19, 3595 – 3601, **2003**.
- [116] C. HEIN, Unveröffentlichte Ergebnisse zur Nutzung von Ionenaustauschermaterialien für die Probenvorbereitung der ICP-MS-Messung von Schwermetallspuren in hochsalinaren Matrices, **2015**.
- [117] C. HEIN, J. M. SANDER, R. KAUTENBURGER, New approach of a transient ICP-MS measurement method for samples with high salinity, *Talanta*, 164, 477–482, **2017**.
- [118] R. KAUTENBURGER, Batch is bad? Leaching of Opalinus clay samples and ICP-MS determination of extracted elements, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, –, **2011**.
- [119] S. GOLDBERG, H. S. FORSTER, S. M. LESCH, E. L. HEICK, Influence of anion competition on boron adsorption by clays and soils., *Soil Science*, 161, 2, 99–103, **1996**.
- [120] S. GOLDBERG, Inconsistency in the triple layer model description of ionic strength dependent boron adsorption, *Journal of Colloid and Interface Science*, 285, 2, 509 – 517, **2005**.
- [121] E. L. H. S. GOLDBERG, H. S. FORSTER, Temperature effects on boron adsorption by reference minerals and soils, *Soil Sci.*, 156, 5, 316–321, **1993**.
- [122] R. KEREN, U. MEZUMAN, Boron adsorption by clay minerals using a phenomenological equation, *Clays and Clay Minerals*, 29, 3, 198 – 204, **1981**.
- [123] S. MAESTRE, J. MORA, J.-L. TODOLI, A. CANALS, Evaluation of several commercially available spray chambers for use in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 14, 61–67, **1999**.
- [124] ELEMENTAL SCIENTIFIC, <http://www.icpms.de/pdf/PFA-Nebulizers.pdf>.
- [125] ELEMENTAL SCIENTIFIC, [http://www.icpms.com/images/prod\\_pfa-cyclonic-large.jpg](http://www.icpms.com/images/prod_pfa-cyclonic-large.jpg).

- [126] A. BAUER, Datenblatt zum Opalinuston Probe BHE-241, *Technischer Bericht*, KIT-INE, **Erstellungsjahr unbekannt**.
- [127] P. JUNGWIRTH, P. S. CREMER, Beyond Hofmeister, *Nature Chemistry*, 6, 4, 261–263, **2014**.
- [128] F. HOFMEISTER, On the understanding of the effects of salts, *Archiv für Experimentelle Pathologie und Pharmakologie (Leipzig)*, 24, 247–260, **1888**.
- [129] C. JOSEPH, M. STOCKMANN, K. SCHMEIDE, S. SACHS, V. BRENDLER, G. BERNHARD, Sorption of U(VI) onto Opalinus Clay: Effects of pH and humic acid, *Applied Geochemistry*, 36, 0, 104 – 117, **2013**.
- [130] K. E. LOKITS, P. A. LIMBACH, J. A. CARUSO, Interfaces for capillary LC with ICPMS detection: A comparison of nebulizers/spray chamber configurations, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 24, 528–534, **2009**.
- [131] E. MCCURDY, Introducing the New Agilent 7900 Quadrupole ICP-MS: Performance and Technology, *Agilent ICP-MS Journal*, 56, 2–3, **2014**, URL [https://www.agilent.com/cs/library/periodicals/public/5991\\_3903EN.pdf](https://www.agilent.com/cs/library/periodicals/public/5991_3903EN.pdf).
- [132] F. M. DUNNIVANT, R. OLSEN, A Simple Sand Column Laboratory Exercise to Illustrate Pollutant Hydrology in Groundwater Systems, *Journal of Geoscience Education*, 55, 1, 51–55, **2007**.
- [133] R. KAUTENBURGER, H. P. BECK, Influence of geochemical parameters on the sorption and desorption behaviour of europium and gadolinium onto kaolinite, *Journal of Environmental Monitoring*, 12, 1295–1301, **2010**.
- [134] B. OBERHAUSEN, Bestimmung von Komplexbildungskonstanten für Eu(III) und U(VI) mit organischen Liganden mittels voltammetrischer Verfahren, Bachelorarbeit, Universität des Saarlandes, **2015**.
- [135] RÖMPP CHEMIE LEXIKON, 9. AUFLAGE, VERSION 1.0, **1995**, Eintrag: Polarographie.



## A Voltammetrische Verfahren zur Bestimmung von Komplexbildungskonstanten (Bachelorarbeit von B. Oberhausen)

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Bachelor-Arbeit betreut, in welcher die Anwendbarkeit polarographischer Methoden wie auch cyclovoltammetrische Studien zur Ableitung von Komplexstabilitätskonstanten ( $\lg \beta$ -Werte) endlagerrelevanter Metalle mit organischen Liganden insbesondere unter hochsalinaren Bedingungen untersucht wurde.<sup>[134]</sup> Wie bereits im anfänglichen Theorieteil beschrieben, sind diese Bedingungen für Tonvorkommen in Norddeutschland relevant (vgl. Abschnitt 2.1.2 ab S. 19). Als Liganden wurden in der Bachelorarbeit kleine Oxysäuren genutzt, die als Vorstufe zur Untersuchung von Huminsäuren dienen.<sup>[134]</sup> Die Bedeutung der Huminsäuren für ein potentiell Endlager wurde bereits in Abschnitt 2.1.3 im Theorieteil ab S. 21 erläutert.

### A.1 Einleitung

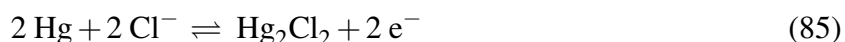
Die Polarographie wurde um 1921 von Jaroslav Heyrovský entwickelt, der hierfür 1959 den Nobelpreis für Chemie erhielt.<sup>[135]</sup> Es handelt sich um eine elektrochemische Methode aus der Familie der Voltammetrie, bei der das herrschende Potential zwischen zwei Elektroden vorgegeben und der resultierende Stromfluss gemessen wird. Als Arbeitselektrode wird auch heutzutage noch u. a. wegen der guten Polarisierbarkeit und der ständigen Erneuerung der Elektrodenoberfläche durch Abtropfen eine Quecksilbertropfelektrode verwendet. Die Gegenelektrode wird durch einen Platinstift verkörpert. Um bei stattfindendem Stromfluss kein verfälschtes Potential der Quecksilbertropfelektrode zu erfassen, wird eine elektrochemische Dreielektrodenanordnung verwendet und das Potential der Quecksilbertropfelektrode gegen eine Referenzelektrode mittels Potentiostat bestimmt. Hierzu wird üblicherweise eine  $\text{Ag} \mid \text{AgCl} \mid 3 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ KCl}$ -Elektrode eingesetzt.<sup>[134]</sup>

### A.2 Experimentelle Details

Für die polarographischen Untersuchungen in der betreuten Bachelorarbeit wurde ein VA 797 Computrace Voltammetriestand der Firma Metrohm, Schweiz verwendet. Die Multimode-Elektrode wurde mit hochreinem Quecksilber zur Polarographie (Emsure®, Merck Darmstadt, Produktnummer 1.04403.0250) befüllt. Es wurden unsilanisierte Quarzkapillaren in der Elektrode verwendet und die zu untersuchenden Lösungen vor der Messung mit Argon (Reinheit 5.0, Praxair) entgast. Europium und Uran wurden in Form von salpetersauren ICP-MS-Standards der Firmen Merck, Darmstadt und Accu Standards, New Haven (USA) eingesetzt.<sup>[134]</sup>

### A.3 Zusammenfassung

In der Bachelorarbeit konnte gezeigt werden, dass voltammetrische Methoden aus verschiedenen Gründen leider nur eingeschränkt zur Bestimmung von Komplexbildungskonstanten in Gegenwart hoher Kochsalzkonzentrationen geeignet sind. Zwar können sowohl Europium als auch Uranyl in Gegenwart von Kochsalz bis zu einer Untergrenze von etwa 10 µmol/L mit Gleichstrompolarographie und Cyclovoltammetrie detektiert werden und das Uranyl-Ion kann zusätzlich auch mittels Wechselstrompolarographie nachgewiesen werden. Europium kann jedoch anhand von Wechselstrompolarogrammen nicht detektiert werden. Die Verschiebung der Metallsignale durch die Komplexbildung, worauf die Ableitung der Komplexbildungskonstanten beruht, konnte für beide Metalle nachgewiesen werden. Eingeschränkt wird die Nutzbarkeit der voltammetrischen Verfahren jedoch durch das Auftreten von Oxidations- und Reduktionssignalen der reversiblen Redoxreaktion des Quecksilbers mit Chloridionen zu Quecksilber(I)-chlorid<sup>[134]</sup>



Ab einer Kochsalzkonzentration von 3 mol/L überdeckt das Signal von Gl. (85) die Analytsignale, was die Anwendbarkeit auf Kochsalzgehalte unterhalb dieser Konzentration begrenzt.<sup>[134]</sup> Insbesondere ist eine sehr gute Kenntnis der Systeme hinsichtlich ihrer Speziation unter den relevanten Bedingungen notwendig,<sup>[134]</sup> da ohne dieses profunde Vorwissen basierend auf anderen, z. B. optischen Methoden, die *ab-initio* Interpretation gemessener Polarogramme und Cyclovoltammogramme nicht möglich ist.

Möglicherweise können voltammetrische Methoden nach weiteren Optimierungen hinsichtlich der Parameter pH-Wert, Metall- und Ligandkonzentration sowie Äquilibrierzeit bei bekannten Speziationen als komplementäre Methode zu den üblichen Potential- und Leitfähigkeitsmessungen zur Bestimmung von Komplexbildungskonstanten eingesetzt werden.<sup>[134]</sup> Eine alleinige Verwendung unter Abdeckung aller relevanten Matrixzusammensetzungen, Salzkonzentrationen, Ligandentypen und -konzentrationen scheint ausgehend vom bisherigen Kenntnisstand unwahrscheinlich.

## B Ausgewählte Messdaten

**Tab. 18** Retentionszeiten, Peakflächen und Peakhöhen der in Abb. 49 auf S. 101 gezeigten Injektionen von je 5 µl einer 2 mM Europiumperchloratlösung über das Blindstück ohne Totvolumen im Rahmen eines MSE (Eluent: 40 µL/min Milli-Q-Reinstwasser).

Injektion	Retentionszeit (min)	Peakfläche (counts · s)	Peakhöhe (cps)
1	0,98	834752096	65863211
2	12,49	876111451	64489569
3	24,03	933244881	86864252
4	35,54	993323231	89652006
5	46,99	993305685	89002287
6	58,50	950267231	77506300
7	70,03	1039313839	81781161
8	81,50	1061675858	82718339
9	93,05	1080084320	78547596
10	104,51	1076853070	76950605

**Tab. 19** Retentionszeiten, Peakflächen und Peakhöhen der in Abb. 52 auf S. 107 gezeigten Injektionen von je 5 µl einer Lösung mit 500 ppm Uran (entspricht ca. 2,101 mM Uran) in Form von Uranylнитrat über eine Säule mit 292 mg Quarzsand (3,5 mm Innendurchmesser) im Rahmen eines MSE (Eluent: 40 µL/min Milli-Q-Reinstwasser).

Injektion	Retentionszeit (min)	Peakfläche (counts · s)	Peakhöhe (cps)
1	3,09	984978880	72542620
2	14,53	3586474450	118444100
3	26,10	3870958030	129286580
4	37,60	4040496030	136848300
5	49,16	3987743200	134480050
6	60,64	3878759030	133715370
7	72,18	4100133780	141193510
8	83,75	4002119790	134750370
9	95,25	3909431760	132017560
10	106,78	3894904780	131342530
11	118,30	3999220650	135269400
12	129,85	3914021160	139545670

**Tab. 20** Injizierte Stoffmengenkonzentrationen, Retentionszeiten sowie Peakflächen und Peakhöhen der in Abb. 58 auf S. 115 gezeigten Injektionen von jeweils 5 µL Europiumperchloratlösung über eine 1 m-% OPA-Tonsäule, die nach ihrer vorhergehenden Sättigung durch Europiuminjektionen (nicht gezeigt) eine Woche gelagert wurde.

Injektion	c(Eu) (mM)	$t_{R_{Eu}}$ (min)	Peakfläche (counts · s)	Peakhöhe (cps)
1	2	3,185	63802271	1214503
2	2	14,597	140772159	2435524
3	2	26,173	313731859	5404949
4	2	37,790	608007367	10943040
5	2	51,417	940045767	16955931
6	2	62,884	1237083774	21678688
7	2	74,282	1192950908	20866427
8	2	85,831	1311082839	22088631
9	2	99,294	1152777798	18587198
10	2	110,802	1278275090	20898937
11	2	122,323	1386352475	23809436
12	2	133,831	1396524911	23742779
13	2	145,380	1418635098	25940379
14	2	156,956	1452905918	25885850
15	2	169,366	1359446102	24304388
16	2	180,874	1449475990	26740070
17	2	192,368	1458658824	26422845
18	2	203,944	1476532815	26550533
19	2	215,493	1469828559	26568935
20	2	226,960	1443469169	26586425
21	5	239,354	4365838020	79363850
22	5	250,876	4444433640	79311710
23	5	262,466	4325560940	77390790
24	5	273,987	4457170620	80208760
25	5	285,577	4334811990	78138370
26	5	297,112	4346109120	77953070

**Tab. 21** Peakflächen und Peakhöhen der in Abb. 80 auf S. 147 gezeigten Injektionen von jeweils 5 µl einer 2 mM Europiumperchloratlösung über eine Minisäule mit einer Säulenfüllung aus 1 m-% OPA und 99 m-% Quarzsand und 40 µL/min Reinstwasser als Eluent.

Injektion	Peakfläche (counts · s)	Peakhöhe (counts)
1	0	0
2	0	0
3	0	0
4	0	0
5	0	0
6	0	0
7	0	0
8	0	0
9	0	0
10	0	0
11	0	0
12	0	0
13	0	0
14	0	0
15	0	0
16	0	0
17	0	0
18	0	0
19	0	0
20	0	0
21	1766738	35418
22	48378382	1653414
23	113951397	3698114
24	188945673	5936428
25	228697860	6974765
26	297339047	8564410
27	339345477	9635693
28	314235980	9154616
29	466464928	12728108
30	562834678	14644583
31	615965970	15606562
32	686121389	17385028
33	737160411	18712961
34	744752567	18423265
35	761473098	18670129
36	796832628	19487771
37	778418489	18861322
38	778230999	18858279

**Tab. 22**  $P^*$ -Werte aus den in Abb. 81 auf S. 149 gezeigten Graphen. Die  $P^*$ -Werte sind nach Gl. (84) auf S. 147 mit den Peakhöhen und Flächen aus Tabelle 21 berechnet.

Injektion	$P^*$ aus Peakfläche	$P^*$ aus Peakhöhe
21	$-5,000 \cdot 10^{-6}$	$-4,990 \cdot 10^{-6}$
22	$-5,183 \cdot 10^{-6}$	$-5,097 \cdot 10^{-6}$
23	$-7,200 \cdot 10^{-6}$	$-7,273 \cdot 10^{-6}$
24	$-9,342 \cdot 10^{-6}$	$-9,527 \cdot 10^{-6}$
25	$-1,272 \cdot 10^{-5}$	$-1,311 \cdot 10^{-5}$
26	$-1,478 \cdot 10^{-5}$	$-1,567 \cdot 10^{-5}$
27	$-1,795 \cdot 10^{-5}$	$-1,893 \cdot 10^{-5}$
28	$-2,439 \cdot 10^{-5}$	$-2,492 \cdot 10^{-5}$
29	$-2,143 \cdot 10^{-5}$	$-2,292 \cdot 10^{-5}$
30	$-2,276 \cdot 10^{-5}$	$-2,492 \cdot 10^{-5}$
31	$-2,580 \cdot 10^{-5}$	$-2,839 \cdot 10^{-5}$
32	$-2,816 \cdot 10^{-5}$	$-3,048 \cdot 10^{-5}$
33	$-3,121 \cdot 10^{-5}$	$-3,332 \cdot 10^{-5}$
34	$-3,589 \cdot 10^{-5}$	$-3,884 \cdot 10^{-5}$
35	$-4,010 \cdot 10^{-5}$	$-4,333 \cdot 10^{-5}$
36	$-4,332 \cdot 10^{-5}$	$-4,651 \cdot 10^{-5}$
37	$-4,935 \cdot 10^{-5}$	$-5,305 \cdot 10^{-5}$
38	$-5,436 \cdot 10^{-5}$	$-5,806 \cdot 10^{-5}$

**Tab. 23**  $P^*$ -Werte aus den in Abb. 82 auf S. 149 gezeigten Graphen. Die  $P^*$ -Werte sind nach Gl. (84) auf S. 147 mit den Peakhöhen und Flächen aus Tabelle 20 auf S. XXII berechnet (n.b.: nicht bestimmbar).

Injektion	$P^*$ aus Peakfläche	$P^*$ aus Peakhöhe
6	$-9,400 \cdot 10^{-5}$	$-8,237 \cdot 10^{-5}$
7	$-1,025 \cdot 10^{-4}$	$-9,058 \cdot 10^{-5}$
8	$-9,825 \cdot 10^{-5}$	$-9,056 \cdot 10^{-5}$
9	n.b.	n.b.
10	$-1,103 \cdot 10^{-4}$	n.b.
11	$-1,067 \cdot 10^{-4}$	$-9,731 \cdot 10^{-5}$
12	$-1,109 \cdot 10^{-4}$	$-1,026 \cdot 10^{-4}$
13	$-1,142 \cdot 10^{-4}$	$-9,889 \cdot 10^{-5}$
14	$-1,165 \cdot 10^{-4}$	$-1,041 \cdot 10^{-4}$
15	$-1,295 \cdot 10^{-4}$	$-1,159 \cdot 10^{-4}$
16	$-1,264 \cdot 10^{-4}$	$-1,103 \cdot 10^{-4}$
17	$-1,307 \cdot 10^{-4}$	$-1,166 \cdot 10^{-4}$
18	$-1,341 \cdot 10^{-4}$	$-1,211 \cdot 10^{-4}$
19	$-1,397 \cdot 10^{-4}$	$-1,260 \cdot 10^{-4}$
20	$-1,472 \cdot 10^{-4}$	$-1,309 \cdot 10^{-4}$
21	$-5,368 \cdot 10^{-5}$	$-4,883 \cdot 10^{-5}$
22	$-5,773 \cdot 10^{-5}$	$-5,387 \cdot 10^{-5}$
23	$-6,432 \cdot 10^{-5}$	$-6,020 \cdot 10^{-5}$
24	$-6,742 \cdot 10^{-5}$	$-6,309 \cdot 10^{-5}$
25	$-7,432 \cdot 10^{-5}$	$-6,976 \cdot 10^{-5}$
26	$-7,913 \cdot 10^{-5}$	$-7,493 \cdot 10^{-5}$

# Abbildungsverzeichnis

1	Beispielhafte Darstellung eines Endlagers für hochradioaktive Abfälle in tiefen geologischen Formationen . . . . .	4
2	Verlauf der Radiotoxizität von 1 t abgebranntem Kernbrennstoff . . . . .	5
3	Karte der untersuchungswürdigen Steinsalz- und Tonsteinformationen in Deutschland . . . . .	10
4	Gegenseitige Einflüsse und Wechselwirkungen zwischen Metallion – Ton (OPA) – Ligand im ternären System eines möglichen HAW-Endlagers in Tongestein . . . . .	13
5	Kornverteilung als Siebliendiagramm nach DIN 4022 und Zuordnung verschiedenen Bodenarten . . . . .	15
6	Kristallstruktur von Kaolinit nach Bish <sup>[26]</sup> . . . . .	17
7	Gehäusereste der Ammonitenspezies <i>Leioceras opalinum</i> in OPA und als Namensgeber für Opalinuston . . . . .	18
8	Ausschnitt aus einem Strukturvorschlag der Huminsäure . . . . .	22
9	Adsorptionsisothermen nach Freundlich, Temkin, Langmuir und BET . . . . .	29
10	Zusammenhang zwischen Konzentrationsprofilen und dem Messsignal eines Detektors am Ausgang einer Adsorbersäule . . . . .	29
11	Modellierung der Ausbreitung eines Arsen-Konzentrationsprofils . . . . .	31
12	Speziesverteilung von Borsäure bei verschiedenen Borsäurekonzentrationen . . . . .	33
13	Schematischer Aufbau eines NMR-Spektrometers . . . . .	37
14	Beispielhafte Darstellung eines idealen Chromatogramms . . . . .	41
15	Verlauf der einzelnen Terme der van-Deemter-Gleichung sowie deren Summe als Funktion der Lineargeschwindigkeit . . . . .	45
16	Schematischer Verlauf einer stufenförmigen Frontalanalyse . . . . .	45
17	Schematische Darstellung einer Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC)-Apparatur . . . . .	47
18	Trennmechanismus der Größenausschlusschromatographie . . . . .	47
19	Aufbau einer Plasmafackel . . . . .	50
20	Schematischer Aufbau einer Agilent 7500cx ICP-MS . . . . .	51
21	Einfluss der Korngröße des Packungsmaterials und des Durchmessers der Trennsäule auf die Peakform . . . . .	56
22	Opalinuston vor und nach der Verwendung als Säulenfüllung sowie in Einzelteile zerlegte Minisäule . . . . .	59
23	Ablauf der Einzelschritte eines Batch-Experimentes . . . . .	63
24	Doppelt logarithmische Adsorptionsisotherme eines selbst durchgeführten Batch-Experimentes zur Sorption von Europium an Opalinuston bei verschiedenen pH-Werten in Reinstwasser und Natriumperchloratlösung . . . . .	63
25	Feststoffdosiereinheit ( <i>solid dispensing unit</i> , SDU) des Chemspeed Syntheseroboters . . . . .	64
26	Konstruktionsplan des Probenhalters aus Kunststoff . . . . .	65
27	Prototyp des Probenhalters aus Kunststoff . . . . .	66
28	pH-Nadel zum Einbau in den Chemspeed Syntheseroboter zur automatisierten Messung des pH-Wertes . . . . .	66
29	Strukturformeln der D- und L-Form von Mannitol . . . . .	70
30	Ein 1,2,-Diol reagiert mit Borsäure unter Abspaltung eines Protons und Wasser zu einem bicyclischen Borsäure-Ester . . . . .	70
31	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Probe des BLT-14 Opalinustons bei 25-facher Vergrößerung . . . . .	75
32	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Probe des BLT-14 Opalinustons bei 1500-facher Vergrößerung . . . . .	75
33	<sup>11</sup> B NMR-Spektren von Borsäure bei verschiedenen pH-Werten . . . . .	76
34	<sup>11</sup> B NMR-Spektren von jeweils in Wasser gelöster Borsäure und Natriumtetraborat . . . . .	76
35	Vergrößerte Darstellung des <sup>11</sup> B NMR-Spektrums einer 0,4 M Borsäurelösung bei pH 8,5 . . . . .	77
36	<sup>11</sup> B NMR-Spektren von Borsäure bei verschiedenen pH-Werten ohne Europiumzusatz und nach Zugabe von je einem Äquivalent Europiumperchlorat . . . . .	78
37	Schneckentyp zur automatisierten Einwaage von Ton . . . . .	80
38	Dosiernadel des Chemspeed Syntheseroboters bei der Aspiration von Metallstandard aus einem Vorratsgefäß . . . . .	81
39	Darstellung des Ablaufs eines Batch-Experimentes als Fließschema sowie die Markierung der mit Hilfe der Chemspeed-Plattform automatisierten Arbeitsschritte . . . . .	82
40	Bildschirmfoto des LabView-Programms zur automatisierten pH-Messung . . . . .	85



41	Schematischer Aufbau zur transienten Probenmessung hochsalinärer Proben per ICP-MS . . . . .	87
42	Mit dem Bor-Messprotokoll per ICP-MS aufgenommene Kalibriergerade zur Quantifizierung unbekannter Bor-Konzentrationen und Güteparameter der linearen Regression der Kalibrierpunkte von 1 bis 5000 ppb Bor . . . . .	92
43	Verlauf der $K_d$ -Werte für die Sorption von Bor an Opalinuston (Batchversuch) als Funktion der anfänglich eingesetzten Bor-Massenkonzentration bei den pH-Werten von 5, 7 und 9 . . . . .	93
44	HPLC-Größenausschlusschromatogramm einer Probe mit einer Borsäurekonzentration von $c(\text{B}(\text{OH})_3) = 0,4 \text{ M}$ in Milli-Q-Reinstwasser gelöst bei einem pH-Wert von 8,5 . . . . .	95
45	Strukturformel eines Perfluoralkoxy-Polymers (PFA) . . . . .	96
46	MicroFlow-Zerstäuber und zyklonische Sprühkammer aus Perfluoralkoxy-Polymer (PFA) zur Eliminierung der <i>memory</i> -Effekte bei der HPLC-ICP-MS-Kopplung . . . . .	97
47	Strukturformel von 1-Brompropan, das in den MSE als Flussmarker eingesetzt wurde . . . . .	97
48	Messung und Auswertungen einer fünfmaligen Injektion von je 5 $\mu\text{l}$ einer 2 mM Europiumperchloratlösung über ein Blindstück ohne Totvolumen im Rahmen eines MSE . . . . .	99
49	Messung und Auswertungen einer zehnmaligen Injektion von je 5 $\mu\text{l}$ einer 2 mM Europiumperchloratlösung über das Blindstück ohne Totvolumen im Rahmen eines MSE . . . . .	101
50	Überprüfung der Inertheit des Kopplungssystems bei der Frontalanalyse mit Europium an Quarzsand anhand eines Gradienten . . . . .	103
51	Überprüfung der Inertheit des Kopplungssystems bei der Frontalanalyse mit Europium an Quarzsand (weitere Isotope) . . . . .	105
52	Messung und Auswertungen einer zwölfmaligen Injektion von Uran über eine Säule mit Quarzsand im Rahmen eines MSE . . . . .	107
53	Messsignal der HPLC-ICP-MS-Kalibrierung mit Europiumperchlorat über das Blindstück ohne Totvolumen . . . . .	110
54	Kalibriergraph der Peakflächen als Funktion der über das Blindstück ohne Totvolumen injizierten Europiumkonzentration . . . . .	110
55	Messsignal der HPLC-ICP-MS-Kalibrierung mit Europiumperchlorat über eine Säule mit Quarzsand . . . . .	111
56	Kalibriergraph der Peakflächen als Funktion der über eine Säule mit Quarzsand injizierten Europiumkonzentration . . . . .	111
57	Kalibriergraph der Peakflächen als Funktion der injizierten Europiumkonzentration für eine 1 m-% OPA-Tonsäule . . . . .	112
58	Peakhöhen und Peakflächen für 26 aufeinanderfolgende Injektionen von Europium über eine OPA-Tonsäule, die nach ihrer vorhergehenden Sättigung durch Europiuminjektionen eine Woche gelagert wurde . . . . .	115
59	Ermittlung der Totzeit des chromatographischen Systems ( <i>void time</i> ) anhand wiederholter Injektion von Reinstwasser in einen 1-Brompropan-haltigen Eluentenstrom . . . . .	116
60	Ermittlung der Durchflusszeit des chromatographischen Systems ( <i>dwel time</i> ) anhand wiederholter Injektion von Reinstwasser in einen 1-Brompropan-haltigen Eluentenstrom . . . . .	116
61	Ermittlung der Durchflusszeit des chromatographischen Systems ( <i>dwel time</i> ) anhand wiederholter Injektion von Reinstwasser in einen 1-Brompropan-haltigen Eluentenstrom über eine Säule mit 3,5 mm Innendurchmesser und Quarzsandfüllung . . . . .	116
62	Ermittlung der Durchflusszeit des chromatographischen Systems ( <i>dwel time</i> ) anhand wiederholter Injektion von Reinstwasser in einen 1-Brompropan-haltigen Eluentenstrom über eine Säule mit 3,5 mm Innendurchmesser und Säulenfüllung bestehend aus Opalinuston und Quarzsand . . . . .	117
63	Ausschnitt aus einer Frontalanalyse mit Europiumperchloratlösung an einer reinen Kaolinitssäule . . . . .	118
64	Überprüfung der Inertheit des Kopplungssystems anhand eines Uran-Gradienten (Uranylinitratlösung) über das Blindstück im Vergleich mit einer Quarzsandsäule . . . . .	119
65	Einmalige Injektion von Europium zusammen mit Iodid gelöst in Reinstwasser über eine reine Kaolinitssäule . . . . .	121
66	Vergleich von drei aufeinanderfolgenden Europium-Injektionen über das ZDV-Blindstück bzw. über eine Tonsäule OPA-Füllung . . . . .	122
67	Repräsentativer Vergleich der normierten Messsignale nach der Injektion über die verschiedenen verwendeten Säulen bzw. Säulenfüllungen . . . . .	123
68	Wiederholte Injektion von Europiumperchloratlösung über eine OPA-Säule mit Durchbruch des Europiums . . . . .	123
69	Vergrößerte Darstellung des Europium-Signals und des Magnesium-Signals der sechs letzten Injektionen aus Abb. 68 zur Verdeutlichung der langsamen (bzw. nicht erfassbaren) Europium-Desorptionskinetik im Fall der OPA-Säule . . . . .	124
70	Wiederholte Injektion von Europiumperchloratlösung mit $^{13}\text{C}$ -markiertem Natriumlactat über eine OPA-Säule . . . . .	127
71	Zwölf weitere Injektionen als Fortsetzung der Messreihe aus Abb. 70 . . . . .	129
72	Fortsetzung des Experimentes: Wiederholte Injektion von Aluminiumnitratlösung über dieselbe, mit Europium vorbelegte Säule . . . . .	131
73	Fortsetzung der Aluminiumnitrat-Injektionen aus Abb. 72 . . . . .	132

74	Fortsetzung des Experimentes aus Abb. 70 bis 73 mit wiederholten Aluminiumnitrat-Injektionen . . . . .	134
75	Uran-Gehalte der gesammelten Eluatfraktionen eines über das ZDV-Blindstück geleiteten Uran-Gradienten im Vergleich mit den Gehalten des gleichen Gradienten über eine Säule mit Quarzsandfüllung . . . . .	137
76	pH-Werte der gesammelten Eluatfraktionen über eine Kaolinit-Säule . . . . .	139
77	Schema des Aufbaus zur Durchführung von MSE mit salzhaltigen Eluenten unter <i>online</i> -Kopplung zur ICP-MS als <i>split-flow</i> . . . . .	140
78	Verteilungskoeffizienten ( $\lg K_d$ -Werte) für Europium und Gadolinium an Kaolinit KGa-1b als Funktion des dekadischen Logarithmus der Gleichgewichtskonzentration $\lg c_{eq}$ . Reproduced from literature <sup>[133]</sup> with permission of The Royal Society of Chemistry . . . . .	143
79	Ausschnitt eines MSE mit salinarem Eluent und Injektionen von Europium mit Iodid als Injektionsmarker . . . . .	144
80	Peakflächen und Peakhöhen nach Auswertung eines MSE mit wiederholten Europiuminjektionen über eine OPA-Minisäule und Reinstwasser als Eluent . . . . .	147
81	Verteilungswerte $P^*$ für die in Abb. 80 gezeigten Peakhöhen und Peakflächen eines MSE mit wiederholten Europiuminjektionen über eine OPA-Minisäule mit Reinstwasser als Eluent . . . . .	149
82	Verteilungswerte $P^*$ für die in Abb. 58 gezeigten Peakhöhen und Peakflächen eines MSE mit wiederholten Europiuminjektionen über eine OPA-Minisäule mit Reinstwasser als Eluent . . . . .	149

## Tabellenverzeichnis

1	Eigenschaften in Deutschland möglicher Wirtsgesteine für ein Endlager von hochradioaktiven Abfällen . . . . .	7
2	Vergleich verschiedener Endlagerkonzepte . . . . .	8
3	Zusammensetzung eines synthetischen Opalinuston-Porenwassers . . . . .	19
4	Berechnete Massenkonzentrationen bzw. Stoffmengenkonzentrationen der einzelnen Ionen und deren Ladung sowie die Einzelbeiträge zur Gesamtionenstärke des Opalinuston-Porenwassers . . . . .	20
5	Werte der Kationenaustauschkapazitäten ( <i>CEC</i> ) verschiedener Tone und Tonmineralien . . . . .	25
6	NMR-relevante Eigenschaften der beiden natürlich vorkommenden Borisotope $^{10}\text{B}$ und $^{11}\text{B}$ . . . . .	38
7	Beispiele für polyatomare Interferenzen bei der Quantifizierung von Analyten mit ICP-MS . . . . .	52
8	Softwareseitig einzustellende Kommunikationsparameter zur Ansteuerung Probengebers und des pH-Meters bei der automatischen pH-Messung . . . . .	67
9	Parameter der Agilent 7500cx ICP-MS für die Standard-Messroutine (FullQuant-Modus) . . . . .	69
10	Einwaagen bzw. Gehalte für den Ansatz von je 1 L Spüllösung und ICP-MS-Gemisch zur Messung der Borgehalte . . . . .	71
11	Befehle zur Ansteuerung des Cetac ASX-500 Probengebers über ein <i>Terminal</i> -Programm . . . . .	72
12	Phasenanteile nach Rietveld-Verfeinerung der XRDs von OPA-Proben im Vergleich mit den Mittelwerten der Nagra . . . . .	73
13	Parameter der Agilent 7500cx ICP-MS zur transienten Probenmessung . . . . .	86
14	Programm mit Bewegungen des Probengebers zur Aufnahme transienter Messungen in Verbindung mit zeitaufgelöster Datenaufzeichnung . . . . .	89
15	Zeitabschnitt der Gradientenstufe, Massenkonzentration im Laufmittel sowie resultierende, pro Stufe sorbierte Stoffmenge an Europium des Frontalchromatogramms einer Minisäule mit reinem Quarzsand aus Abb. 50 . . . . .	104
16	Vergleich der Kalibrierparameter sowie der Güte ihrer Anpassungen aus den Abb. 54, 56 und 57 . . . . .	113
17	Durch Injektion von Reinstwasser in einen Eluentenstrom von Reinstwasser mit einem Zusatz von 1-Brompropan ermittelte Werte der Totzeit, Totvolumen und Porosität der genutzten Säulentypen . . . . .	115
18	Retentionszeiten, Peakflächen und Peakhöhen zu Abb. 49 . . . . .	XXI
19	Retentionszeiten, Peakflächen und Peakhöhen zu Abb. 52 . . . . .	XXI
20	Injizierte Stoffmengenkonzentrationen, Retentionszeiten sowie Peakflächen und Peakhöhen zu Abb. 58 . . . . .	XXII
21	Peakflächen und Peakhöhen zu Abb. 80 . . . . .	XXIII
22	$P^*$ -Werte aus den in Abb. 81 gezeigten Graphen . . . . .	XXIV
23	$P^*$ -Werte aus den in Abb. 82 gezeigten Graphen . . . . .	XXV